

"RELACIONAMENTO ENTRE MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES DE VARIEDADES DE
FIBRAS DE ALGODÃO CULTIVADAS
NO BRASIL"

Redação final
da Tese defendida
por Rose Marry Araújo
Gondim e aprovada pela
Comissão Julgadora
em 05/04/89

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia de Campinas

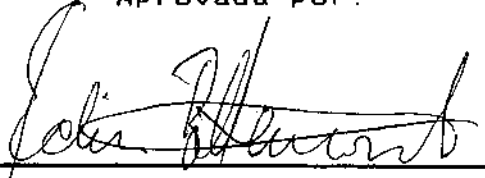
Engenharia Química

"RELACIONAMENTO ENTRE MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES DE VARIEDADES DE
FIBRAS DE ALGODÃO CULTIVADAS
NO BRASIL"

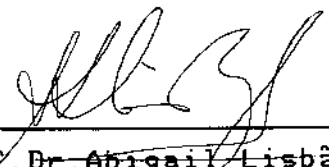
Autor: Rose Marry Araújo Gondim

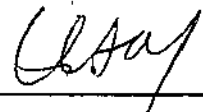
Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de
Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos neces-
sários para a obtenção do grau de "MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA"

Aprovada por:


Prof. Dr. Edison Bittencourt

(Orientador)


Prof. Dr. Abigail Lisboa
(UFSCar)


Dr. Nelson Pauliere Sabino
(IAC)

Campinas-SP-Brasil

5 de abril 1989



A meus pais e irmãos,
pela dedicação e carinho

Ao Edson pelo apoio,
amizade e colaboração

Agradecimentos

Ao Prof.Dr. Edison Bittencourt, o meu sincero agradecimento pela dedicada orientação e auxílio contínuo no desenvolvimento deste trabalho.

À Profª.Dra. Abigail Lisbão, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelo auxílio prestado na utilização do aparelho de raio-X e sobretudo na ajuda das análises dos resultados.

Ao Prof.Dr. Marco Aurélio D Paoli, do Instituto de Química da UNICAMP, que gentilmente colocou à disposição o aparelho de infravermelho como também ajudou nas análises dos resultados.

À Profª.Dra. Lúcia Mei, da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela ajuda nas análises químicas.

Aos pesquisadores Nelson Sabino e Júlio Kondo, do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), pelo incentivo e colaboração.

À Profª.Dra. Ivone, da USP/UFSCar, por permitir o uso do equipamento de raio-X.

Ao IAC, que forneceu o material utilizado e fez as análises das propriedades físicas das fibras.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino (CAPES), pela bolsa concedida.

Finalmente, a todos que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE GERAL

	Página
Introdução -----	1
Capítulo 1 - Revisão da Literatura -----	4
1.1 - Sumário dos métodos utilizados para deter- minar cristalinidade e acessibilidade -----	5
1.2 - A fibra de algodão e suas propriedades ----	7
1.2.1 - Formação da fibra -----	8
1.2.2 - A estrutura da fibra de algodão -----	8
1.2.3 - Composição química da fibra -----	10
1.2.4 - Morfologia da fibra -----	12
1.2.5 - Propriedades macroscópicas da fibra -----	14
1.2.6 - Propriedades químicas -----	21
1.3 - A fibra de viscose e seu processo de fabri- cação -----	22
1.3.1 - Introdução-----	22
1.3.2 - Processo de fabricação da viscose -----	23
1.4 - A fibra de ramí -----	29
1.5 - Estrutura da celulose -----	31
1.5.1 - Estrutura química e molecular da celulose	31
1.5.2 - Morfologia e cristalinidade da celulose -	36
1.6 - Métodos de determinação de cristalinidade e acessibilidade -----	43
1.6.1 - Avaliação da difração de raio-X na deter- minação de cristalinidade da celulose ----	43
1.6.2 - Relação entre a cristalinidade e as pro- priedades físicas da celulose -----	58
1.6.3 - Espectroscopia de infravermelho -----	62

1.6.4 - Cristalinidade no infravermelho -----	67
1.6.5 - Sorção de água -----	73
1.6.6 - Sorção de iodo -----	76
1.6.7 - Sorção de bromo -----	77
1.6.8 - Hidrólise ácida -----	85
 Capítulo 2 - Materiais e Métodos -----	 88
2.1 - Materiais -----	88
2.2 - Equipamentos e instrumentação -----	93
2.3 - Metodologia -----	94
2.3.1 - Raio-X -----	94
2.3.2 - Espectroscopia de absorção de infraver- melho -----	96
2.3.3 - Sorção de bromo -----	96
 Capítulo 3 - Resultados -----	 100
3.1 - Propriedades físicas -----	101
3.2 - Cristalinidade -----	102
3.3 - Dados de acessibilidade -----	112
 Capítulo 4 - Discussão -----	 119
4.1 - Introdução -----	120
4.2 - Relação entre propriedades físicas e índice de cristalinidade -----	122
4.3 - Métodos de análise para índice de cristali- dade utilizando raio-X e infravermelho -----	134
 Capítulo 5 - Conclusões -----	 154

Capítulo 6 - Sugestões -----	158
Referências Bibliográficas -----	161

RESUMO

As técnicas de caracterização morfológica das fibras de algodão são bastante conhecidas no exterior, constando de inúmeros trabalhos. No Brasil nenhum estudo sobre a estrutura da fibra de algodão havia sido realizado.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e a utilização de vários métodos de análise, ainda não utilizados no país, para estudar as características estruturais de fibras celulósicas, tais como cristalinidade e acessibilidade, utilizando métodos químicos e físicos, e correlacioná-las com o comportamento mecânico e físico-químico da fibra.

Este estudo representa a fase inicial de um programa de desenvolvimento, que visa obter um maior conhecimento da estrutura da fibra, podendo, deste modo, melhorar os estudos genéticos de novas variedades de algodão com melhor qualidade, o que é de grande importância para a indústria têxtil.

ABSTRACT

The technics of morfological characterization of cotton fibers are well known in other countries, as can be seen by the amount of published papers. In Brazil, no study about the structure of cotton fiber has been done yet.

The purpose of this work is the development and the utilization of analitical techniques, yet not used in Brazil, for the study of structural characterization of cellulosics fibers, like the cristalinity and the accessibility, using chemical and phisical methods. The results are correlated to mecanical and phisico-chemical characteristics of fiber.

This work is a initial study of a program concerning with the development of a better knowledge of the structure of the fiber, possibiliting genetical studies for obtaintion of new breeds of cotton, with a enhanced quality. A field of great importance for the textil industries.

INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de novas variedades de algodão, objetiva-se em geral, associar-se um bom desempenho agronômico com propriedades de fibras desejáveis sob o ponto de vista têxtil, ou seja, comprimento, uniformidade, finura, maturidade, resistência intrínseca, elongação e cor.

Na criação de variedades (25) são considerados em geral os seguintes caracteres:

- 1-Produtividade
- 2-Precocidade
- 3-Deiscência
- 4-Conformação
- 5-Peso médio do capulho
- 6-Peso médio de 100 sementes
- 7-Porcentagem de fibras
- 8-Comportamento da fibra
- 9-Uniformidade de comprimento
- 10-Maturidade
- 11-Finura
- 12-Resistência da fibra
- 13-Resistência do fio

Nota-se que os caracteres de 1 a 7 podem ser classificados como de natureza agronômica, os de 8 a 12 pertinentes à natureza da fibra e apenas o 13º relativo a problemas de industrialização, sendo que os fios são produzidos em processo de minifiação.

O trabalho do geneticista consiste em combinar positivamente as características agronômicas, incluindo resistência à doenças,

resposta à fertilizantes e produtividade, com as características da fibra, por exemplo: resistência e finura, maturidade, comprimento.

Este é um trabalho difícil, já que certas características, são em geral, adversamente associadas, como por exemplo, produtividade em fibras e resistência. As associações conhecidas, que são importantes para os geneticistas e para a indústria têxtil são:

a) Para uma mesma variedade, maturidade e finura associam-se positivamente, bem como fibras mais longas são mais finas e fortes.

b) Apesar de maior número de convoluções e reversões, algodões mais finos tendem a ser mais fortes que algodões mais grossos.

c) Finura, comprimento e resistência tendem a aumentar conjuntamente. Contudo, observa-se que esta variação dá-se em níveis consideravelmente diferentes para algodões de procedência genética diversa, como pela comparação do algodão Egípcio, com as variedades do IAC, e cruzamento dos IAC com variedades africanas.

d) Frequentemente, a resistência aumenta, enquanto que a elongação por unidade de tensão diminui, bem como a elongação limitante. Um algodão mais fraco, porém com maior elongação, pode resultar em maior eficiência na tecelagem (22).

e) Variedades diferentes tendem a ter propriedades tintoriais diferentes, o que foi verificado em experimentos com as variedades IAC 17, 18, 19, e 20.

Aspectos morfológicos das fibras são importantes na criação de variedades; entretanto, pouco se sabe sobre a morfologia das mesmas. Entre os aspectos morfológicos das fibras ainda não estudados sistematicamente no país, podemos citar: número de reversões por centímetro, ângulo de convolução, orientação molecular, grau de polimerização, cristalinidade e acessibilidade, fatores estes intimamente ligados a performance da fibra no processamento têxtil.

Este trabalho originou-se pela observação da menor resistência mecânica da variedade de IAC-17, apesar de seu excelente desempenho agrônomo, e da necessidade de investigar a relação entre esta menor resistência e possíveis diferenças na microestrutura.

Verifica-se, na literatura, que as técnicas de caracterização morfológica das fibras de algodão são bastante conhecidas no exterior, constando de inúmeros trabalhos. Porém no Brasil nenhum estudo sobre a estrutura da fibra havia sido realizado até o presente momento. Este estudo foi iniciado em conjunto com o Instituto Agrônomo de Campinas, IAC, e a Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, com o objetivo de iniciar uma caracterização a nível estrutural do algodão brasileiro.

Assim, o presente trabalho tem como objetivos:

- a) Introduzir metodologia de análise de cristalinidade utilizando espectroscopia de infravermelho e difratometria de raio-X.
- b) Determinar características estruturais, cristalinidade e acessibilidade de fibras de algodão, utilizando métodos químicos e físicos.
- c) Correlacionar as características estruturais com o comportamento mecânico e físico-químico da fibra.

CAPÍTULO 1 ~ REVISÃO DA LITERATURA

1.1. SUMÁRIO DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR CRISTALINIDADE E ACESSIBILIDADE.

Existem várias técnicas para determinar as proporções de ordem/desordem da celulose. Usualmente, considera-se a acessibilidade da celulose para descrever a reatividade com relação a uma variedade de reagentes. Antes de qualquer produto ser formado, é necessário o contato entre os reagentes. Na celulose esse processo é complexo, por ela possuir uma morfologia de duas fases, regiões cristalinas (ordenadas) e regiões amorfas (desordenadas). A maioria dos reagentes penetram somente nas regiões amorfas, e é nessa área de desordem e na superfície dos cristalitos que ocorre a maioria das reações, fazendo com que as regiões cristalinas da celulose não sejam afetadas (97).

Os métodos apropriados para a determinação do grau de cristalinidade (razão entre material cristalino e amorfo) não são claramente estabelecidos, e ainda não foi desenvolvido um que fosse completamente satisfatório para a obtenção de valores absolutos. Os resultados obtidos pelos diferentes métodos raramente estão em concordância (49,80).

Estes métodos, que são utilizados para determinar a cristalinidade e/ou acessibilidade, podem ser divididos em três grupos principais:

- 1- Métodos físicos, tais como difração de raio-X, espectroscopia de absorção em infravermelho, densidade .

2-Métodos químicos de embeбimento, os quais determinam a parte do polímero que é acessível a um dado reagente, sendo dividido em dois subgrupos:

a) Métodos de absorção, por exemplo: sorção de umidade, sorção de bromo e sorção de iodo, não havendo reação química com a celulose.

b) Métodos de reações químicas, onde estão incluídos formilação e hidrólise ácida. Neste tipo de reação, ocorre o rompimento da ligação entre as cadeias, ocorrendo um certo grau de penetração na estrutura molecular. Os métodos químicos de embeбimento, na verdade, dão uma medida semiquantitativa do grau de desordem com tendência a valores mais altos do grau de cristalinidade.

3-Métodos químicos de não embeбimento.

Este método utiliza agentes que não conseguem romper as ligações de hidrogênio. Entretanto, interagem com a celulose medindo as superfícies acessíveis, tais como, superfícies dos cristallitos, superfícies internas vazias, capilares e estruturas fibrilares e não medem qualquer função do grau de desordem na celulose. Este grupo também pode ser dividido em dois subgrupos:

a) Métodos de absorção, como a sorção de nitrogênio;

b) Métodos de reatividade química como as técnicas de taliação (73).

Neste trabalho, os métodos utilizados para a caracterização da cristalinidade das fibras foram: difração de raio-X, espectroscopia de absorção de infravermelho e sorção de bromo (49,80).

Nas seções seguintes do presente capítulo será feita uma revisão global dos métodos de raio-X, infravermelho e sorção de bromo descritos na literatura.

1.2 A FIBRA DE ALGODÃO E SUAS PROPRIEDADES

A importância econômica da fibra de algodão é bem conhecida, tendo seu cultivo aumentado de maneira a acompanhar o crescimento da produção de fibras sintéticas (41), apesar de uma certa tendência, a nível mundial, para uma maior participação relativa destas últimas.

As variações encontradas nas propriedades físicas da fibra de algodão, determinam o seu valor como matéria prima de importância na obtenção de fios e tecidos, no uso doméstico e industrial e também na confecção de vestuário. Estas variações determinam a versatilidade da fibra de algodão quanto aos vários usos a que se pode destinar.

Antigamente, a classificação do algodão era considerada apenas em função de seu comprimento. Pesquisas feitas nos últimos vinte anos mostraram a importância de outras características na determinação das propriedades da fibra do algodão. Desta maneira, novos métodos passaram a ser estudados, permitindo uma avaliação mais rápida e precisa das principais características destas fibras, que são o resultado de um complexo processo biológico, desencadeado desde o florescimento até a abertura dos capulhos do algodoeiro (47).

1.2.1 FORMAÇÃO DA FIBRA

O algodão proveniente das sementes de plantas do gênero "Gossypium", é unicelular e seu desenvolvimento ocorre na parede mais externa da semente (epiderme). O processo de formação desta fibra dura de 50 a 70 dias (4). O desenvolvimento do algodão processa-se em duas fases distintas: na primeira fase, ela se alonga, até atingir seu comprimento máximo; na segunda fase, começa o crescimento na espessura devido a deposição de celulose em camadas concêntricas, formando o corpo da fibra. O desenvolvimento contínuo, no sentido do comprimento, cessa aproximadamente aos 25 dias após o florescimento. Neste período, a fibra é constituída pela cutícula e parede primária; alguns dias antes de atingir o comprimento final, inicia-se a deposição de celulose na parede secundária, a qual se prolonga até alguns dias antes da deiscência dos capulhos.

Por ocasião da abertura das maçãs, as fibras ficam expostas ao ar, ocorrendo a desidratação gradual e uma consequente contração das fibras sobre si mesmas, mostrando pontos de reversões, que dão os aspectos característicos destas fibras. A figura 1.1 mostra a aparência da fibra de algodão antes e após a 1ª secagem.

1.2.2 A ESTRUTURA DA FIBRA DE ALGODÃO

A fibra do algodão, quando observada ao microscópio, apresenta-se como um tubo translúcido, achatado, caracterizando-se por uma série de torções, sendo mais larga na base, afilando-se nas extremidades. A ponta externa não apresenta lúmen e nem é retorcida. O comprimento da fibra é de 2000 a 3000 vezes a sua lar-

gura. Pode-se considerar, numa fibra de algodão, as seguintes partes: cutícula, parede primária, parede secundária, e lúmen (vide figura 1.2).

A Cutícula é a parte mais externa da fibra, sendo composta de gomas, cêras, pectinas e óleos. Na primeira fase de desenvolvimento tem uma aparência oleosa, já na segunda fase torna-se resistente como se fosse uma fina camada de verniz. A função da cutícula é de proteger a fibra.

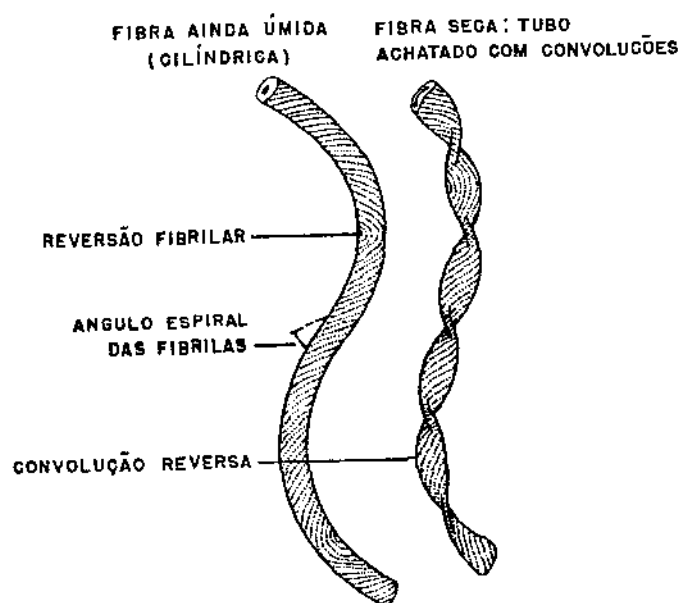


Fig.1.1 - Fibra de algodão antes e após a secagem, (23)

A Parede primária é protegida externamente pela cutícula e se apresenta como uma membrana elástica, sendo constituída por celulose e uma porcentagem relativamente alta de outros componentes. A celulose apresenta-se na forma de fibrilas dispostas em ângulo reto em relação ao comprimento da fibra, formando espirais dextrogiros ou levogiras, devendo-se ressaltar que as espirais não mudam de sentido ao longo do comprimento de uma mesma fibra. A parede primária delimita o comprimento e a finura da fibra.

A Parede secundária constitui o corpo da fibra e se compõe de celulose pura, cuja natureza e estrutura determinam finalmente as principais características da fibra. A celulose é depositada em camadas concêntricas, constituídas por fibrilas em espirais que, ao contrário da parede primária, mudam de sentido ao longo de uma mesma fibra.

Lúmen é o canal central existente na parte interna da fibra. Quando a célula está viva, seu contorno é bastante regular. As variações da parede secundária determinam posteriormente um aspecto bastante irregular para o lúmen. Neste encontram-se os resíduos protoplasmáticos de natureza protéica (12).

1.2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA

O principal componente químico da fibra de algodão é a celulose, representando cerca de 90% de sua composição (vide quadro 1.1) sendo os demais componentes formados por umidade, goma, pectina, graxa e matéria inorgânica.

Quadro 1.1-Composição química da fibra de algodão
(base seca) (12).

Celulose	94,0%
Proteína	1,3
Substâncias pécnicas	0,9
Cinzas	1,2
Ácidos málico,cítrico e outros	0,8
Cêra	0,6
Açúcares totais	0,3
Não dosados	0,9

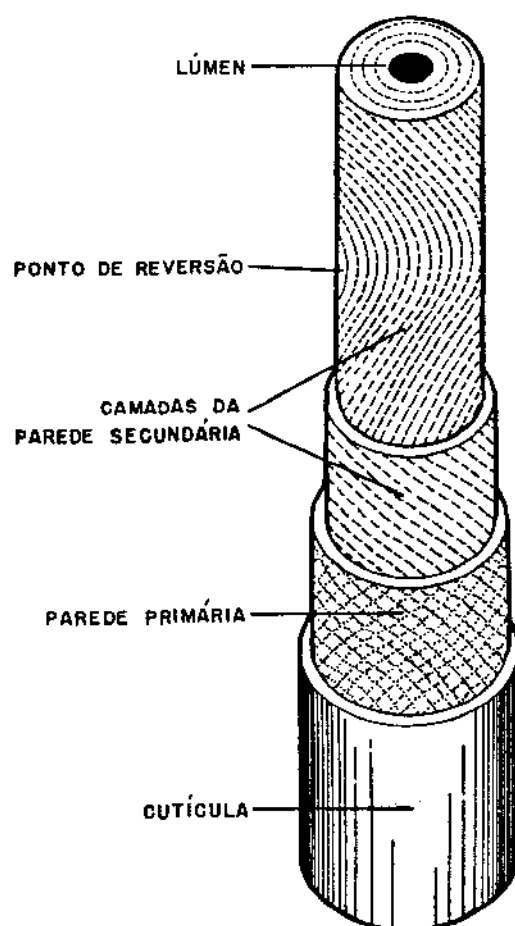


Figura 1.2 - Diagrama da estrutura da fibra de algodão, (23).

Nas fibras imaturas, o teor de celulose apresenta-se mais baixo, sendo mais elevada o de substâncias pécticas. A celulose é formada por uma longa cadeia de moléculas de glucose e sua natureza assume importante papel na determinação das principais propriedades da fibra de algodão. Estas são influenciadas pela orientação das moléculas, pelo comprimento da cadeia de moléculas e principalmente, pela porcentagem de celulose cristalizada em relação à amorfa que se encontra em cada camada concêntrica.

A cêra é, depois da celulose, o componente de maior importância, sendo responsável pela lenta absorção de água pela fibra, o que pode ser verificado quando se procede a sua extração, o que resulta em rápida absorção de água. Por outro lado, apresenta importante papel durante o processamento industrial, constituindo-se num verdadeiro lubrificante entre as fibras. Ela é encontrada na parede primária, juntamente com as substâncias pécticas, que funcionam como material de cimentação da celulose. As cinzas da fibra do algodão contêm compostos de potássio, cálcio, magnésio e, em menor proporção, sódio, ferro, alumínio, fósforo e sílica.

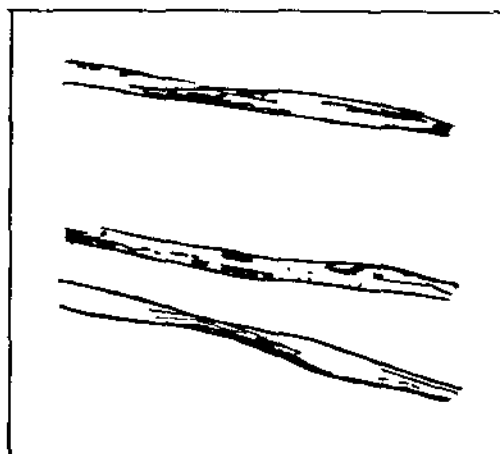
1.2.4 MORFOLOGIA DA FIBRA

Ao ser feita a observação de sua vista longitudinal, a fibra mostra o formato de um tubo achatado com certo número de torções a intervalos irregulares. As figuras 1.3 e 1.4 mostram a vista longitudinal e a seção transversal da fibra. As torções estão intimamente ligadas a inversão do movimento fibrilar. As fibrilas estão dispostas lado a lado e a inversão pode ser explicada pela

deposição dos anéis de celulose durante o amadurecimento. A seção transversal das fibras tem uma forma elíptica a circular, enquanto que as fibras imaturas apresentam uma forma de "U" (52).



(a)



(b)

Figura 1.3 - Microfotografia do algodão - a) seção transversal;
b) visão longitudinal (52).

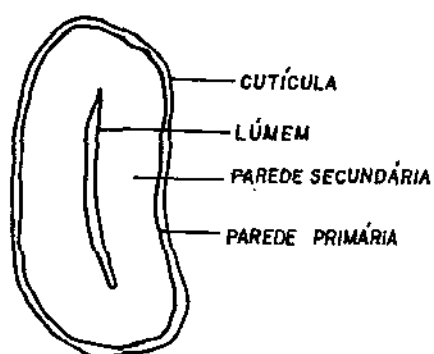


Figura 1.4 - Diagrama da seção transversal da fibra de algodão
(52).

1.2.5 PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS DA FIBRA

a) COMPRIMENTO DA FIBRA

O comprimento é uma das propriedades físicas mais importante da fibra de algodão. Ele está associado à qualidade do fio, à performance do processamento industrial, e é responsável pelos ajustes e detalhes de construção das máquinas de fiação. Vários fatores, tais como, torção, uniformidade e aparência do fio, são influenciados pelo comprimento da fibra de algodão (83).

Existem três maneiras de determinar o comprimento da fibra, que são: o comprimento comercial, obtido através de classificadores, e os comprimentos obtidos nos aparelhos Suter-Webb Sorter e fibrógrafo (47).

Atualmente, o mais usado é o fibrógrafo, que emprega células fotoelétricas para examinar amostras de fibras paralelas, dispostas ao acaso, determinando o comprimento das mesmas e dando uma idéia de sua uniformidade. O fibrógrafo fornece duas medidas de comprimento: o comprimento 50%, que dá uma idéia do comprimento médio da amostra, e o 2,5% que está mais relacionado com o comprimento comercial, determinado pelo classificador de algodão. A relação entre os comprimentos 50% e 2,5% em milímetros, indica a uniformidade de comprimento, expressa em porcentagem. O quadro 1.2 mostra a classificação tecnológica do comprimento determinado pelo fibrógrafo (47).

Quadro 1.2 : Classificação do algodão quanto ao comprimento da fibra determinada pelo fibrógrafo (47).

CLASSIFICAÇÃO	
CLASSIFICAÇÃO	COMPRIMENTO 2,5% (mm)
fibra curta	menos de 26,0
fibra média	26,0 a 28,5
fibra longa	28,6 a 31,5
fibra extra longa	acima de 31,5

b) RESISTÊNCIA

A resistência à tração é uma das características físicas mais importantes da fibra de algodão, pois afeta diretamente a tenacidade do fio e a qualidade dos tecidos; é afetada decisivamente pelo grau de maturidade do algodão produzido, que representa a quantidade de celulose depositada na parede secundária da fibra. Todos os fatores que influenciam no processo de maturação, tais como luminosidade, clima, temperatura, podem favorecer ou não a deposição de celulose nas fibras, conferindo-lhes maior ou menor resistência. Outras características que influenciam na resistência são: o estado de polimerização da celulose, o ângulo que os feixes de fibrilas formam com o eixo da fibra e o número de pontos de inversão da orientação desses feixes (25).

Os métodos utilizados para a determinação da resistência da fibra são : o Pressley e a resistência intrínseca. O Pressley é o mais usado, existindo na prática dois índices : o Pressley 0", que corresponde a pinças sem espaçador e o Pressley 1/8, referen-

te à medida obtida com espaçador de 1/8 de polegada. O quadro 1.3 classifica a resistência dos algodões pelos índices Pressley.

A resistência intrínseca é um novo método criado pelo Instituto Agronômico de Campinas, IAC, que faz a correção do índice Pressley 1/8" no sentido de se obter dados em termos de resistência média por fibra individual (24).

Quadro 1.3 : Classificação da resistência de fibras de algodão de acordo com medições do índice Pressley (25)

CLASSES	RESISTÊNCIA	
	Presley 0 (1000 psi)	Presley 1/8" (g/tex) *
Muito resistente	acima de 95	acima de 24,9
Resistente	86 a 95	22,9 a 24,9
Médio	76 a 85	20,8 a 22,8
Sofrível	66 a 75	18,7 a 20,7
Fraco	abaixo de 66	abaixo de 18,7

(* Tex: Nomenclatura internacional - um Tex corresponde ao peso de um grama para o comprimento de mil metros)

Ocorre que quando a fibra é imatura, e portanto o seu teor de celulose é baixo, necessita-se de uma maior quantidade de fibras para se ter o peso necessário para a análise Pressley acarretando então um valor alto para a tenacidade.

Caso inverso observa-se quando se tem a fibra madura, ou seja, utiliza-se uma menor quantidade de fibra para se atingir o mesmo peso, pois as mesmas possuem um alto teor de celulose; acarretando então, um valor baixo para a tenacidade no Pressley.

A resistência intrínseca irá corrigir a tenacidade Pressley através de densidade óptica, obtida pelo Fibrográfo modelo 430

(47). A figura 1.5 mostra a comparação da tenacidade Pressley 1/8" com a resistência intrínseca em função da maturidade da fibra (%) (100).

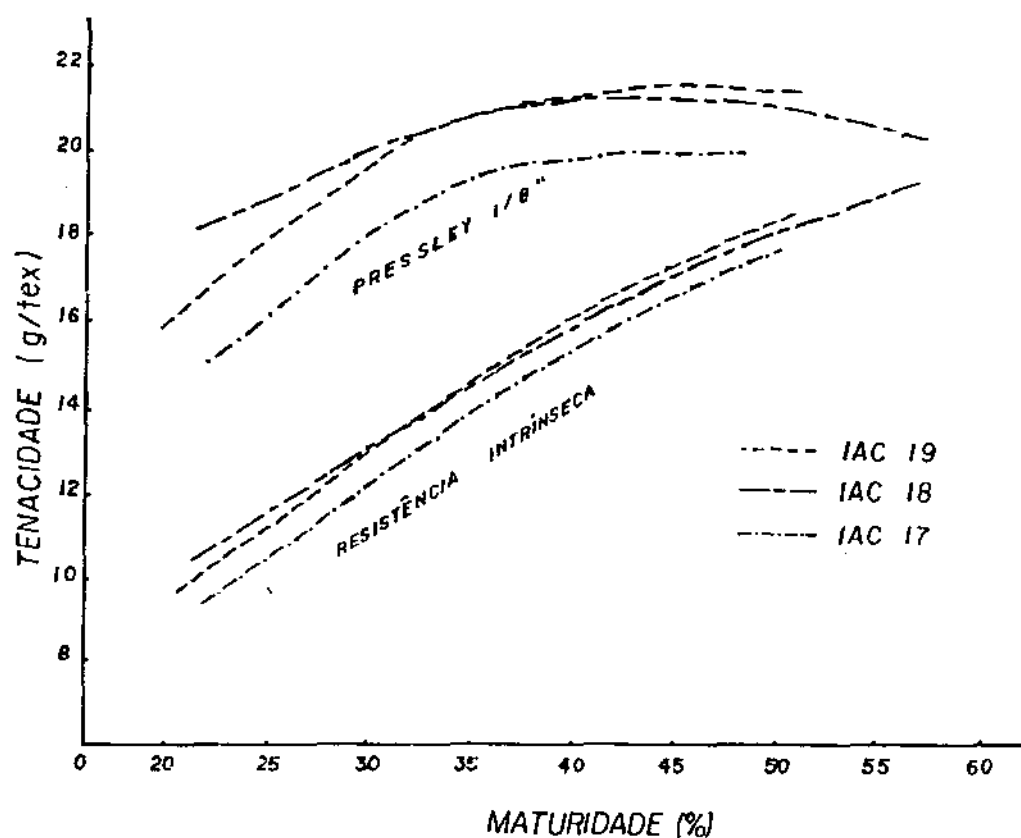


Figura 1.5 - Comparação da tenacidade Pressley 1/8" com a resistência intrínseca em função da maturidade da fibra (%) (100)

c) ELASTICIDADE E ELONGAÇÃO

A elongação é a deformação longitudinal máxima que a fibra suporta antes de se romper, e a elasticidade é a capacidade que a fibra possui de recuperar total ou parcialmente o seu comprimento inicial após cessada a força que a deformava. A elongação é obtida pelo estelômetro (47). Quanto à elongação os algodões podem ser classificados como mostra o quadro 1.4.

Quadro 1.4 : Classificação da fibra de algodão segundo à elongação, medida pelo Estelômetro (47).

CLASSES	ESTELÔMETRO 1/8" ELONGAÇÃO (%)
Excelente	acima de 10
Muito bom	9 a 10
Bom	8 a 9
Médio	7 a 8
Fraco	abaixo de 7

d) FINURA

É a propriedade que mais afeta a aparência do fio. Ela fornece uma indicação do número de fibras numa seção transversal do fio. A finura está associada com variedade, comprimento e maturidade, sendo expressa em leitura de índice Micronaire ou Fibroinaire. O índice Micronaire, quanto à classificação tecnológica enquadra-se em cinco classes, que são mostradas no quadro 1.5.

Quadro 1.5 : Classificação da finura da fibra de algodão pelo índice micronaire, medida pelo Fibronaire (47).

CLASSE	ÍNDICE MICRONAIRE
Muito baixo	menos de 3,5
Baixo	3,5 a 3,9
Médio	4,0 a 4,4
Alto	4,5 a 5,0
Muito alto	acima de 5,0

e) MATURIDADE

A maturidade é representada pela quantidade de celulose depositada na parede secundária da fibra, sendo o grau de maturidade uma medida da espessura da parede celular em relação ao seu diâmetro.

A deposição de celulose na parte interna da fibra não é uniforme em todas as fibras, variando não só para as fibras de uma mesma semente, mas também na própria extensão do comprimento da fibra. Fibras com espessa parede celular e reduzido lúmen, são ditas maduras, enquanto aquelas que praticamente não apresentam espessamento da parede secundária e mostram lúmen largo, são chamadas de imaturas.

As fibras imaturas determinam uma série de inconvenientes em diversas fases do processamento industrial. Quebram facilmente por serem fracas, apresentam alta porcentagem de neps (engrossamento modular do fio que causa má aparência do tecido e irregular tingimento) e finalmente, possuem menor poder de absorção de corantes, causando irregularidades no tingimento dos tecidos. Para um mesmo tipo de algodão, de comprimento e resistência semelhantes, é a maturidade que determina a melhor performance da fibra

durante o processamento (12).

Para determinação da maturidade, existem os métodos da soda caústica, que é considerado um método padrão na aferição de outros processos (12) e o do fibrógrafo, desenvolvido pelo Instituto Agronomico de Campinas (IAC), que mede a maturidade por um processo óptico, baseando-se no fato de que o grau de opacidade de uma amostra de fibras aumenta com a grossura das paredes das mesmas, independentemente da finura (18). O quadro 1.6 mostra a classificação de maturidade segundo o IAC.

Quadro 1.6 : Classificação da maturidade da fibra de algodão utilizando o Fibrógrafo modelo 430 (IAC) (47).

CLASSES	MATURIDADE (%)
Muito alta	acima de 72%
Alta	61,3 a 72%
Média	52,1 a 63%
Baixa	45,0 a 52%
Muito Baixa	abaixo de 45%

f) PESO ESPECÍFICO

O algodão que tem o peso específico em torno de 1,54 g/cc, é uma das fibras mais densas, dentre as utilizadas em grande quantidade (83).

g) RESISTÊNCIA AO CALOR

Possui excelente resistência à degradação pelo calor. Após exposição por várias horas a temperaturas superiores a 120°C , o algodão começa a amarelar, decompondo-se a partir de 150°C em virtude da oxidação, e carbonizando-se na temperatura de 170°C depois de duas horas de exposição. Queima, mantendo a combustão com odor característico de papel queimado (83).

1.2.6 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Estas propriedades referem-se ao comportamento das fibras quando submetidas à ação de ácidos, álcalis, oxidantes e outros tratamentos químicos quaisquer. Sob este ponto de vista, podemos ter:

- a) Efeitos dos ácidos : O algodão não resiste aos ácidos, especialmente aos minerais (ex: ácidos clorídrico, sulfúrico, etc.), sofrendo ataque de ácidos diluídos a quente ou de ácidos concentrados a frio.
- b) Efeitos dos álcalis : Possui excelente resistência aos álcalis e incha sob ação de soda cáustica sem ser danificado.
- c) Efeitos de outros produtos químicos : É altamente resistente aos produtos usados durante o processamento, tais como alvejantes ou similares, corante, etc., não tendo efeito deteriorativo significativo, se forem usados convenientemente (83).

1.3 A FIBRA DE VISCOSE E SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO

1.3.1 INTRODUÇÃO

As fibras de celulose regenerada, conhecidas por raion, foram as primeiras fibras artificiais que entraram no mercado tendo boa aceitação, embora as primeiras fibras que foram produzidas deixassem muito a desejar, comparadas com o atual padrão.

O método mais comum na produção de raion é o processo de viscose, o qual é responsável por mais de 90% de raion produzido. Outros métodos são o processo do acetato de celulose saponificado e o processo do cupramonio.

Para a produção de raion, pode-se utilizar polpa de madeira e línteres de algodão como fontes de celulose. Na produção de raion utilizando a polpa da madeira, ocorre os seguintes processos de purificação: o processo da polpa ao sulfito, envolvendo a digestão sob pressão com bissulfito de cálcio, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, e excesso de dióxido de enxofre, SO_2 ; o processo da polpa ao sulfato, envolvendo a digestão de soda cáustica (NaOH), sulfeto de sódio (Na_2S) e sulfato de sódio aquoso (Na_2SO_4); e o processo da soda cáustica. O processo primário e todo processo de purificação é para solubilizar e remover a lignina, a qual constitui aproximadamente 25% de toda madeira (77,86).

Os línteres de algodão, que são fibras curtas que permanecem na semente do algodão, depois da remoção pelo descaroçador da pluma, têm a purificação completada pelo tratamento com soda cáustica aquosa e branqueamento, utilizando o processo do cloro.

A polpa da madeira e línteres de algodão, depois desse processo de purificação, são moldados e prensados, tornando-se maté-

ria prima para a produção de raion.

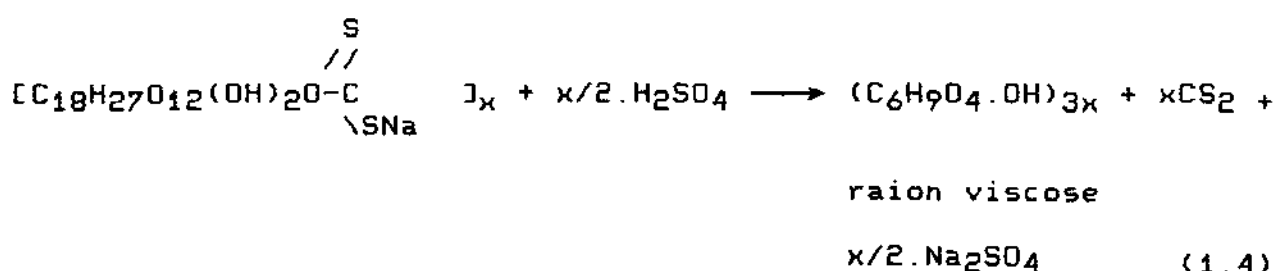
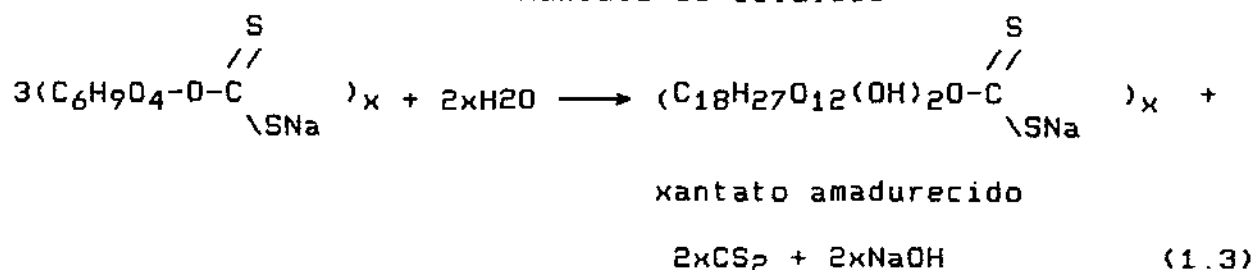
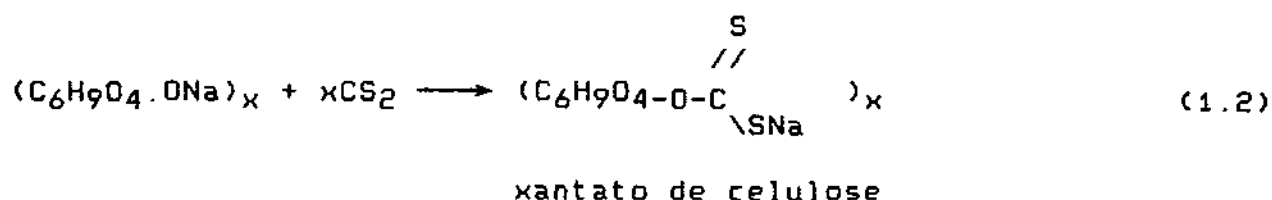
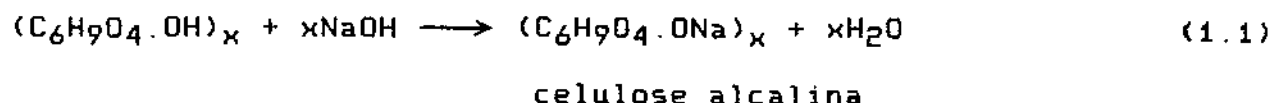
O raion e o acetato têxtil são usados principalmente em tecidos para vestuário feminino, cortinas, forrações, tapetes e cachos, neste caso misturado com a lã. O fio de viscose de alta tenacidade, é usado principalmente em cordoaria para pneumáticos, mangueiras e correias. A diferença de resistência mecânica entre a viscose ordinária e a viscose de alta tenacidade depende do grau de orientação atribuído às moléculas da fibra, quando elas são fabricadas. Os grupos hidroxilas na molécula de celulose possibilitam a absorção de água pela fibra e constituem a causa da baixa resistência a úmido. Esses grupos servem como sítios para a ligação hidrogênio e por isso, a seco, contribuem para manter as moléculas reunidas.

1.3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DA VISCOSE (77,86)

O processo de fabricação da viscose leva a um filamento de celulose regenerada, seguindo o esquema: solubilização da celulose mediante reação química, envelhecimento ou maturação da solução, filtração e remoção do ar, fiacção da fibra, combinação dos filamentos num fio, purificação do fio e acabamento (alvejamento, lavagem, lubrificação e secagem). A reação que ocorre no processo de fabricação da viscose é a seguinte:

No processo de fabricação da viscose, o filamento pronto é de celulose pura, conforme mostram as equações, mas é constituído por moléculas menores que a da celulose da polpa da madeira ou do algodão, devido à degradação; por isto, tem propriedades físicas diferentes. O processo pode ser dividido na seguinte sequência:

a polpa da madeira ou o linter do algodão é mergulhada numa solução de soda cáustica (14 a 20%) por cerca de 1 hora, entre 56 a 62°F (17°C), para dissolver a alfa-celulose, (equação 1.1).



A solução em excesso é purgada, removendo-se assim as impurezas, como os produtos da degradação da celulose. As folhas amolecidas de celulose alcalina são reduzidas a pequenos fragmentos, que são envelhecidos por algumas horas na presença de ar, com o propósito de diminuir o grau de polimerização da celulose. A despolimerização ocorre por um mecanismo oxidativo que resulta na distribuição de peso molecular altamente não uniforme (88).

A próxima etapa envolve o processo de xantação, resultando na formação de xantato de sódio-celulose pela reação de celulose

alcalina com dissulfeto de carbono (equação 1.2). O xantato é dissolvido em NaOH diluído, onde as partículas se dissolvem e o produto final é a solução de viscose, contendo de 6 a 8% de xantato de celulose e de 6 a 7% de hidróxido de sódio

Durante a reação química de amadurecimento (equação 1.3), a proporção de enxôfre combinado diminui e a facilidade de coagulação aumenta. Esse processo maturativo é necessário, por permitir uma eficiente extrusão de filamento. Provavelmente, o importante mecanismo na maturação envolve a migração do grupo xantato ao longo da cadeia polimérica, permanecendo nos cristalitos de celulose que não reagiram, resultando num derivado de celulose uniformemente substituído. A solução de xantato, conhecida como pasta de viscose, é filtrada e desaerada, evitando, dessa maneira, um impedimento na fiandeira na subsequente etapa de extrusão.

No tempo exato, o qual é determinado pela facilidade de coagulação da pasta, a solução é extrudada através da fiandeira, formando os filamentos que são coagulados e a celulose é regenerada (equação 1.4).

As propriedades físicas das fibras de raion, são em grande parte controladas pela composição do banho de regeneração e por vários processos mecânicos de estiramento, aos quais estão sujeitos os filamentos. O processo de regeneração consiste de três diferentes mecanismos, que são: regeneração química, coagulação e formação de compostos (90).

O grau de estiramento máximo e a orientação molecular resultante, o grau de cristalinidade e o tamanho dos cristalitos, dependem da contribuição relativa dos três mecanismos envolvidos no processo de regeneração durante a fiação. Por exemplo, o gel de xantato de zinco-celulose, por ser relati-

vamente resistente, permite a aplicação de um alto nível de tensão, resultando num filamento altamente orientado. A natureza da superfície do filamento e forma da seção transversal são também afetados pelo processo de regeneração. Por exemplo, a presença de Zn^{+2} no banho causa uma rápida regeneração, via formação de composto na superfície incipiente do filamento, enquanto o interior está líquido. A subsequente secagem pela remoção de água do interior, causa uma diminuição na área da seção transversal e um franzimento e enrugamento no filamento da superfície resultando numa seção transversal serreada. A formação do xantato de zinco tende a iniciar o crescimento de vários cristalitos evitando, entretanto, a formação de uma área cristalina grande e bem desenvolvida. Considerando que, a formação do composto de zinco é restrito à superfície, a pouca cristalinidade desenvolvida fica também restrita à superfície, resultando no efeito centro-casca. A espessura da casca pode ser controlada pela concentração de Zn^{+2} no banho de regeneração. A figura 1.6 mostra as seções transversais da fibra de raion viscose, onde a contribuição dos três mecanismos de regeneração tem sido variada (77).

Seguindo o processo de regeneração e estiramento, os filamentos são levados para remover os vários sais inorgânicos e o excesso de ácido sulfúrico. Os filamentos contínuos de fios podem ser usados diretamente nos processos de tecelagem ou, alternativamente, os filamentos são cortados em fibras de comprimentos básicos para subsequente processamento têxtil em fiação.

As diversas variações que são possíveis no processo da viscose, mostram que podem ser obtidas fibras com propriedades bem diferentes. As fibras de celulose regeneradas são hidrofílicas,

com o "regain" variando de 10 a 14%, numa atmosfera padrão de 65% de umidade relativa e 70°F (21°C), resultando numa propriedade que dá um desejável conforto no uso do vestuário, em vista da habilidade da fibra para absorver e, portanto, transmitir o suor do corpo. A fibra incha-se a um grau considerável nos sistemas aquosos particularmente na seção transversal e o caráter hidrofílico dessas fibras facilita o tingimento com soluções aquosas. No tingimento, os grupos hidroxilas celulósicos fornecem sítios prontos para a sorção de corantes diretos, ácidos, básicos e corantes reativos.

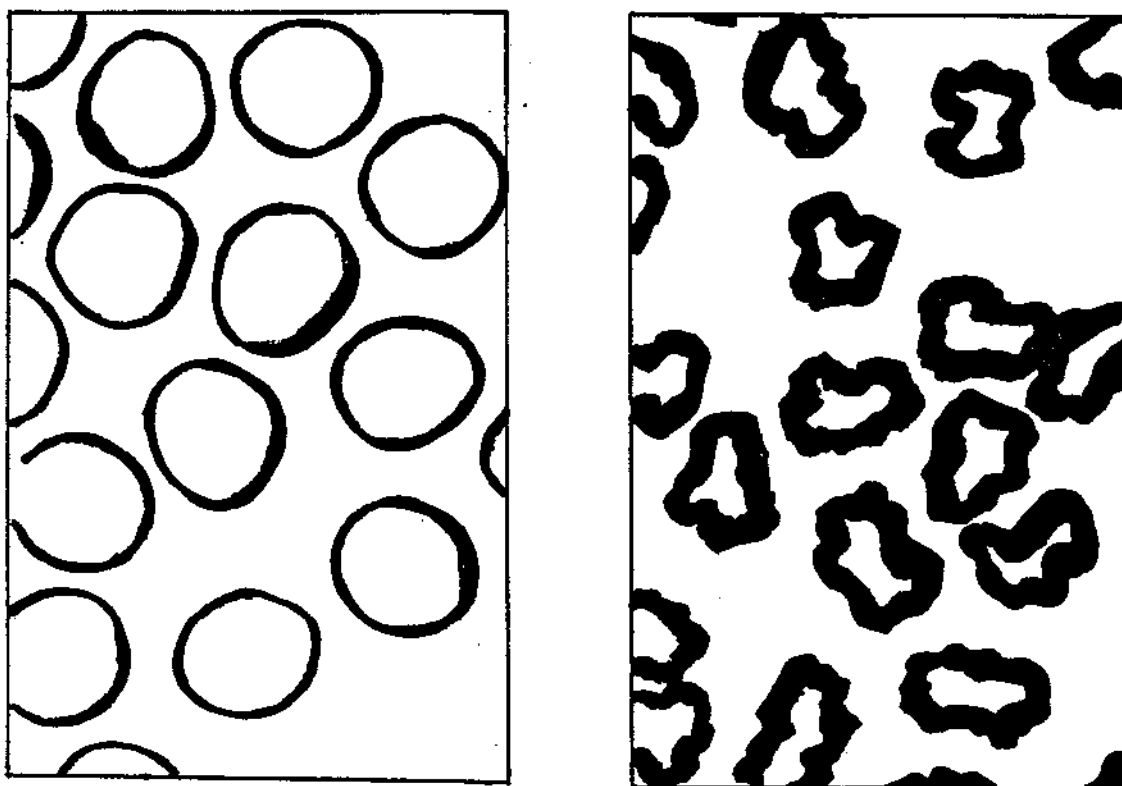


Figura 1.6 Seção transversal de fibras de raion num banho onde a coagulação e regeneração são os principais mecanismos, à esquerda. Seção transversal de fibras de raion onde ocorre a coagulação, regeneração e formação extensiva de compostos, à direita (77).

As propriedades mecânicas dessas fibras variam largamente dependendo principalmente das técnicas de regeneração de celulose e do grau de estiramento durante a produção. Nas condições padrão de 65% de umidade relativa e 70°F (21°C), as fibras de raion padrão têm tenacidade variando entre 1,5 a 2,5 g/den e alongamento entre 15 a 30%; já o raion de alta tenacidade, tem a tenacidade na faixa de 4 g/den e alongamento variando entre 10 a 15%. Essas propriedades mecânicas melhoradas são devidas ao alto grau de estiramento durante a produção. A resistência, extensibilidade, e dureza das fibras de raion ordinárias e de alta tenacidade são fortemente influenciadas pelo seu caráter hidrofílico, sob as condições padrão, as fibras de raion no estado molhado tem uma tenacidade de 50 a 65% e um significativo aumento na extensibilidade. O módulo de elasticidade, e a tensão no ponto de escoamento também diminuem significativamente com o aumento da umidade.

1.4 A FIBRA DE RAMI

O rami é uma planta pertencente à família das urticáceas, sob a denominação botânica de *Boehmeria nivea*, sendo encontrada nas zonas tropicais e sub-tropicais, nos dois hemisférios.

O rami possui um caule cilíndrico, erecto, raramente ramificado, cuja altura varia de 1,5 a 2,5 metros. A figura 1.7 mostra a estrutura do caule, em corte transversal do rami. Notam-se três zonas bem definidas, do exterior para o interior: casca, C; lenho, L; e medula, M. É na casca que são encontradas as fibras celulósicas (5). Essas fibras são as mais longas, as mais resistentes e uma das mais finas de todas as fibras vegetais. Vista ao microscópio, ela se apresenta como uma fita achatada, com um comprimento médio de 150mm e uma largura variável de 0,040mm.

A superfície é marcada por estrias em espiral. Algumas destas estrias penetram profundamente na parede da fibra, que por sua vez é segmentada, a intervalos irregulares por nó. Essas estrias e nó constituem um inconveniente no trabalho industrial da fibra.

A fibra de rami é constituída na sua grande parte por celulose. O teor em celulose bruto na casca do caule de rami é mais ou menos de 50% a 60%; já a casca despeliculada possui 75% a 80% de celulose, referindo-se os resultados à matéria seca. O quadro 1.7 mostra as porcentagens de celulose na fibra de rami depois dos processos sofridos pela fibra (79). Os outros constituintes químicos, conhecidos como matérias incrustantes, por se associarem fisicamente com a celulose são: substâncias pécticas (pentose, ácido galacturônico, ácido péctico gelatinoso insolúvel e pectina solúvel), pentosanas (arabenes e xylanes), lignina, corpos graxos (lípidos) constituídos por cêras e glicerídios, substân-

cias protídicas (albuminoides), substâncias minerais (silício, potássio, sódio, magnésio, cálcio, ferro, etc), que constituem, depois de incineração, as cinzas da fibra (79).

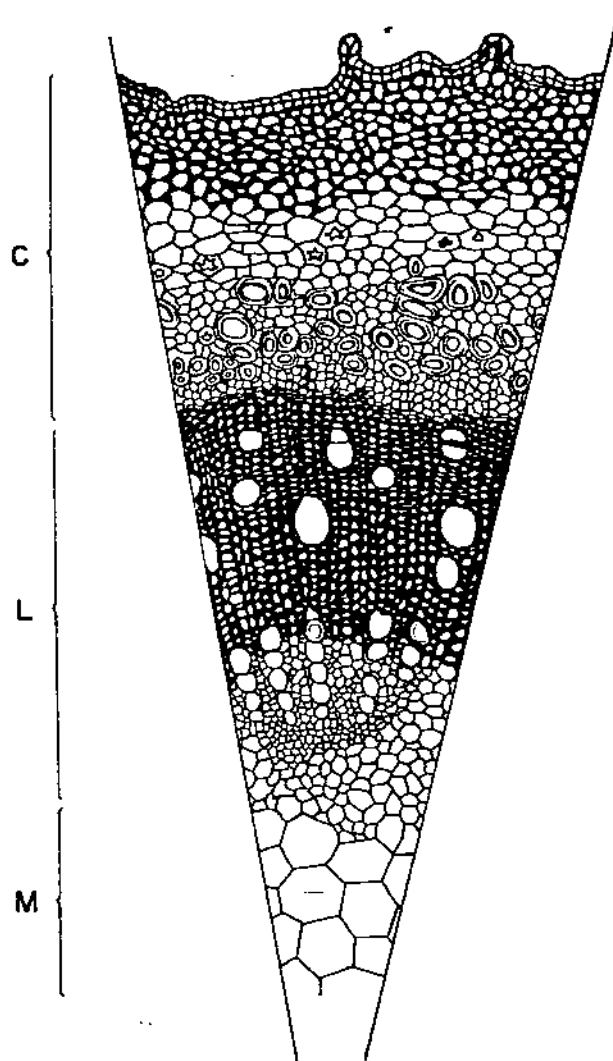


Figura 1.7 Corte transversal do caule de rami (S)

Quadro 1.7 - Porcentagem de celulose nas fibras de rami (79)

RAMI (Rami branco; B.nivea)	Celulose total (% de matéria seca)
Casca bruta (Rhea)	50 - 60 %
Casca depeliculada (china-grass)	75 - 80 %
Fibras degomadas, não branquadas	85 %
Fibras degomadas, branquadas	99 - 99,5 %

A fibra degomada do rami é como a do algodão, constituída quase que exclusivamente de celulose; é, então, sob a forma de fibras celulósicas, que o rami vai se comportar quando em contato com as substâncias químicas utilizadas nos tratamentos preparatórios para sua fiação, e também nos tratamentos posteriores à fiação e tecelagem (branqueamento, tintura, lavagem com sabão). O rami, portanto, tem boa resistência ao encolhimento, durabilidade, rápida absorção de umidade, rápida secagem, facilidade de receber corantes, alta resistência, dureza e pouca resiliência (amarrota).

A indústria utiliza o rami para a fabricação de tecidos para camisas e vestimentas, barbantes, rede de pescar, camisas incandescentes de lampião, toalheiros, além de ser utilizado para confecção de papéis de alta resistência e durabilidade e papel moeda (79).

1.5 ESTRUTURA DA CELULOSE

1.5.1 ESTRUTURA QUÍMICA E MOLECULAR DA CELULOSE

A celulose é um homopolímero linear de alto peso molecular, composta de moléculas de β -D-glucose na forma de piranose (figura 1.8), com ligações 1,4-glicosídicas formando resíduos de celobiose, figura 1.9, que é a unidade repetitiva na cadeia de celulose (21,42,67).

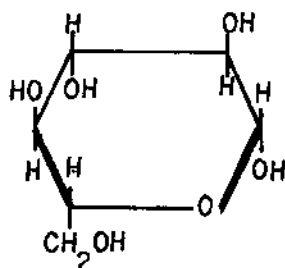


Figura 1.8 - β -D-Glucopiranosose (21)

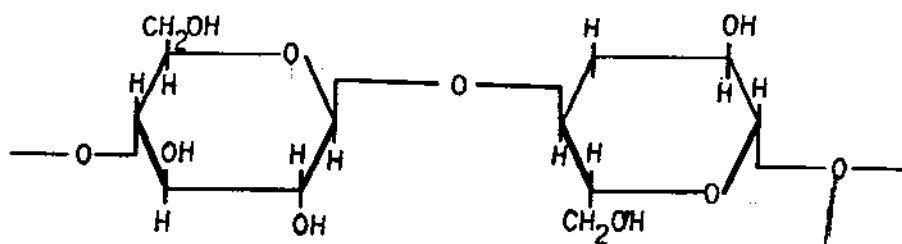


Figura 1.9 - Resíduo de celobiose - Unidade repetitiva da
celulose (21)

O quadro 1.7 apresenta alguns materiais celulósicos e seus graus de polimerizações:

Quadro 1.7 Peso molecular e grau de polimerização de fontes diferentes de celulose (76)

Fonte de Celulose	Peso Molecular	Grau de Polimerização
Celulose Nativa	600.000 - 1.500.000	3.500 - 10.000
Algodão Purificado	80.000 - 500.000	500 - 3000
Polpa de Madeira	80.000 - 340.000	500 - 2.100
Fios de Raiom	57.000 - 73.000	350 - 450

Pelo quadro, vemos que a celulose nativa tem um peso molecular de até 1,5 milhão e que corresponde a 10.000 unidades β -anidroglicose. O comprimento da unidade de anidroglicose é de 0,515nm; dessa maneira, o comprimento total da molécula de celulose é aproximadamente 5 μ m.

Na molécula de celulose, as unidades anidroglicopiranoase, ou celobiose, adotam a configuração cadeira, com os grupos hidroxilas na posição equatorial e os átomos de hidrogênio na posição axial. A figura 1.10. mostra a fórmula conformacional (forma de cadeira) da celulose (poli- β -1,4-D-glucosana). Cada uma das outras unidades da cadeia fazem um giro de 180° em torno do eixo principal, resultando numa configuração linear sem tensão, e com um mínimo de impedimento estérico (19). O importante nessa estrutura é a forte tendência das cadeias individuais de celulose formarem feixes de ordem cristalina unidos por ligações de hidrogênio.

As moléculas de celulose formam uma fibrila produzindo um comprimento de feixe de moléculas, as quais se estabilizam lateralmente por ligações de ponte de hidrogênio entre grupos hidroxilas de moléculas adjacentes. O arranjo molecular destes feixes

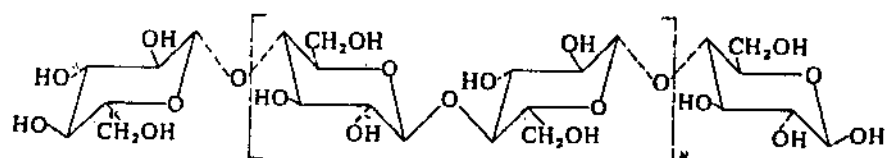


Figura 1.10 - Conformação das unidades de celobiose na celulose (76)

fibrilares é suficientemente regular para a celulose apresentar difração de raio-X. A figura 1.11 mostra a representação espacial da célula unitária da celulose desenvolvida por Liang e Marchessault (50). Neste modelo, cada célula unitária contém quatro resíduos de glucose. Este inclui dois resíduos de glucose no centro da figura e um quarto de cada um dos oito que estão colocados nos vértices da célula monoclinica. Os resíduos dos vértices estão ocupados por cada uma das quatro células unitárias que se encontram nos vértices. A cadeia de celulose no centro da célula unitária corre na direção oposta a de seus lados (19).

As dimensões da célula unitária e a força das diferentes ligações estão no quadro 1.8.

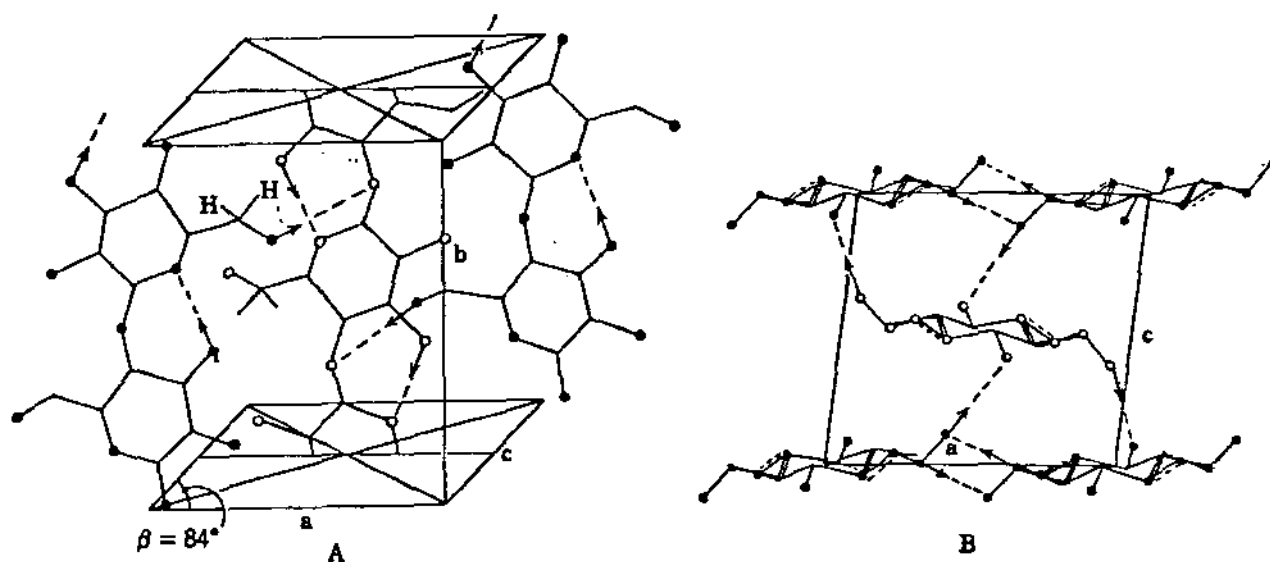


Figura 1.11 - Ordenamento das moléculas de celulose e ligações de ponte de hidrogênio na celulose nativa (76,19).

Quadro 1.8 Dimensões da célula unitária e força das diferentes ligações da estrutura apresentada na figura 1.11 (17).

Dimensões	Comprimento \AA	Estabilidade (Kcal/mol)	Natureza da Ligação
a	8,17	15	ponte de hidrogênio
b	10,31	50	covalente
c	7,84	8	V. der Waals

O comprimento da célula unitária, 1,03nm ($1\text{nm}=10\text{\AA}$), é equivalente a uma unidade repetitiva de anidrocetobiose. A figura 1.11b mostra uma projeção da célula unitária no plano ac perpendicular à direção do eixo-b. A menor distância entre os átomos de

cadeias vizinhas da celulose nativa é 0,25nm na direção do eixo-a, tornando possível as ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes. Na direção do eixo-c, a distância é muito maior e as cadeias moleculares são unidas pelas forças de Van der Waals. Uma consequência do alto grau de ordem na celulose é que as moléculas de água e enzimas não podem penetrar na estrutura, tornando-a insolúvel em água e inerte ao trato digestivo (21).

1.5.2 MORFOLOGIA E CRISTALINIDADE DA CELULOSE

A natureza química da celulose, suas propriedades físicas e mecânicas e sua estrutura fibrilar são obtidas a partir da estrutura molecular. As moléculas individuais de celulose, como todo polímero linear hidrofílico, unem-se formando fibrilas elementares ou protofibrilas, de 40Å de largura, 30Å de espessura e 100Å de comprimento, em que as cadeias poliméricas são orientadas formando um alinhamento paralelo, unidos por fortes ligações de hidrogênio (17).

A menor unidade estrutural da microfibrila e da fibra é a fibrila elementar. Agregando-se um certo número de fibrilas elementares num feixe longo e limitado, temos a microfibrila.

A estrutura microfibrilar da celulose, segundo Cowling (13), é mostrada na figura 1.12, onde podemos fazer três observações:

- a) A microfibrila é um núcleo cristalino, altamente ordenado de celulose, rodeado por uma bainha paracristalina com uma seção transversal na faixa de 50x100Å.
- b) As moléculas de celulose são menos ordenadas, em algumas regiões ao longo do comprimento da microfibrila.

c) As moléculas de celulose podem existir formando uma cadeia reticular dobrada, arranjada na forma de espiral, enrolada numa hélice.

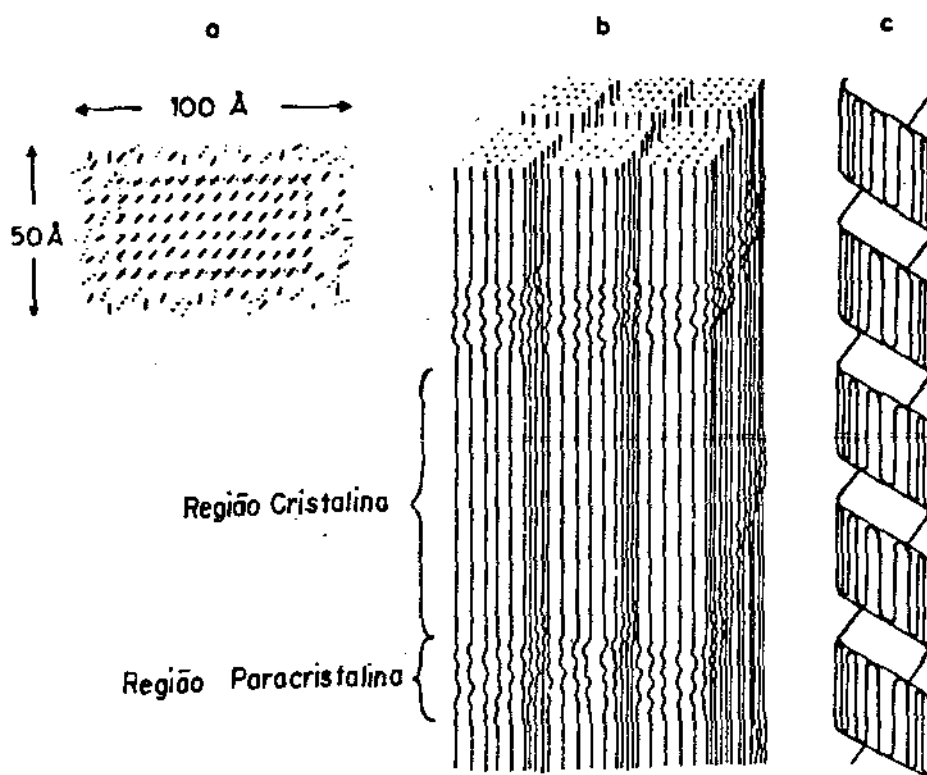


Figura 1.12 - Novos conceitos da estrutura microfibrilar da celulose (10).

Por vários anos tem-se pesquisado a estrutura fina das fibrilas elementares, protofibrilas, existindo assim, vários modelos de arranjos moleculares da celulose. A figura 1.13 mostra o resumo de Chang (10) para vários arranjos moleculares da celulose. Existem dois tipos diferentes de modelos no arranjo molecular das fibrilas elementares. Baseado nas observações de cadeias dobradas num polímero sintético linear, tem sido sugerido repetidamente modelos de celulose envolvendo cadeias dobradas conforme, figura 1.13 c, d, e. Por outro lado, também estão na literatura modelos baseados em moléculas de celulose extendidas, sem dobras,

modelos a e b da figura 1.13. Chang (10) concluiu que tudo o que se conhece de celulose sugere que esta é melhor representada pelo modelo c da figura 1.13.

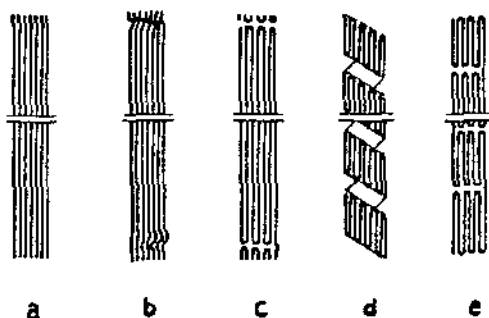


Figura 1.13 - Modelos de arranjo fibrilar da protofibrila: a) Extensão total e modelo completamente cristalino. b) Modelo micelar frangido fibrilizado. c) Modelo fibrilizado de Ellefsen. d) Modelo "Zig-zag" planar de Manley. e) Modelos de cadeias dobradas (10)

As análises de raio-X, difração de elétron e espectroscopia de infravermelho, mostram que grande parte das plantas de celulose possuem as moléculas arranjadas numa ordem lateral que se aproximam ou se igualam à ordem dos cristais orgânicos (67). Por esse motivo, estas regiões podem ser chamadas de cristalitos, mesmo sabendo que elas necessitam de planos externos bem definidos, especialmente na direção da cadeia. Mayer e Mark em 1928 propuseram e calcularam a unidade elementar, a qual, por adição contínua em todas as três dimensões, forma um maior cristalito do que as suas fronteiras. Estes primeiros trabalhos estimularam a exploração e o entendimento da estrutura da celulose, mesmo se alguns dados recentes tenham exigido um maior refinamento da ordem estrutural proposta (15,84). A unidade de célula desenhada na figura 1.11b é monoclinica, onde estão presentes dois conjuntos

de eixos diagonais movendo-se em espiral. O tipo de celulose que tem esta estrutura é a celulose I. Quando há contato com fortes agentes de embebimento, ocorre uma modificação no plano a-b, transformando a celulose I em celulose II.

Quando a celulose do rami, por tratamento com hidróxido de sódio, converteu-se em celulose II, verificou-se que o diagrama de raio-X é idêntico ao da celulose regenerada do rami. Este fato levou Mayer e Mish (58) em 1937 a revisar a primeira proposição de Mayer e Mark em 1928, introduzindo o movimento alternado de cadeias antiparalelas no modelo. Poder-se-ia supor que num precipitado de celulose, metade da cadeia anteriormente dissolvida teria uma orientação na direção oposta da outra metade. Foram feitas descobertas semelhantes na celulose nativa.

A figura 1.14 mostra a projeção axial do cristalito no plano a-c. O plano reticular a-b ou 002 coincide com os planos dos anéis da cadeia e portanto têm as mais fortes reflexões. A coesão no plano a-c é devido, principalmente, às ligações de hidrogênio, e os planos 101 e $\bar{1}01$ são os mais densamente povoados de grupos de ligações de hidrogênio. Portanto, a tendência dos cristalitos e das microfibrilas de se agregarem é maior nestas direções.

Visto que o plano 101 é mais denso em população de hidroxilas no retículo da celulose I do que o plano $\bar{1}01$, esta modifica a estrutura da celulose II ou regenerada em favor do plano 101. A celulose natural tende a associar, principalmente na direção 101 e a celulose regenerada na direção $\bar{1}01$, (figura 1.15 e 1.16). Investigações na espectroscopia de infravermelho (54,55) têm mostrado que todo hidrogênio, a partir dos grupos funcionais hidroxilas, nos cristalitos são ligados por átomos de oxigênio vizinhos.

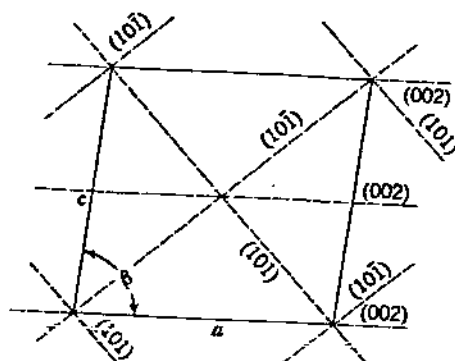


Figura 1.14 - Projeção dos planos reticulares a-b da celulose sobre o plano a-c (67).

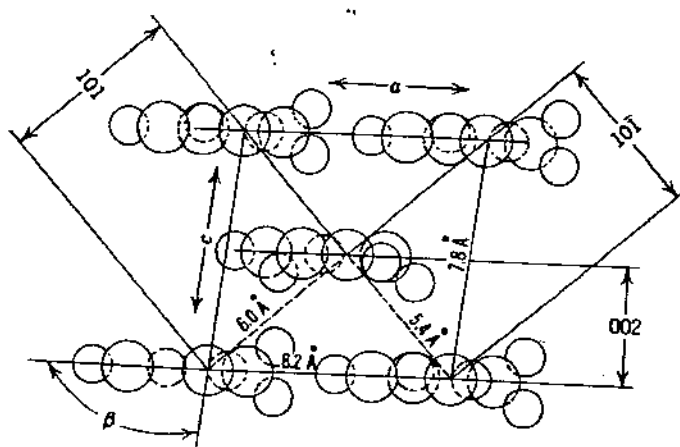


Figura 1.15 - Projeção sobre o plano a-c da unidade de célula da celulose nativa (celulose I) (67)

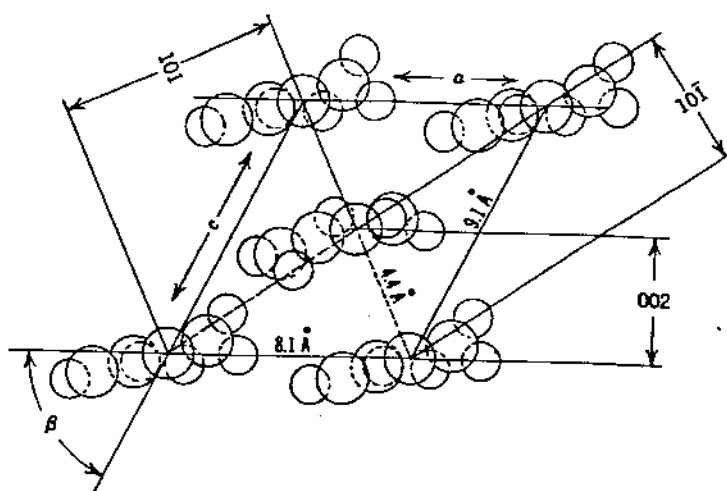


Figura 1.16 - Projeção sobre o plano a-c da unidade de célula da celulose mercerizada (celulose II) (67).

P.H.Hermans e A.Weidinger, em 1949 (28,31), mediram valores de cristalinidade a partir das intensidades encontradas no diagrama de raio-X pelo método do pó (figura 1.17), encontrando para celulose natural uma cristalinidade de 70%, para celulose mercerizada 50% e para celulose regenerada 40%.

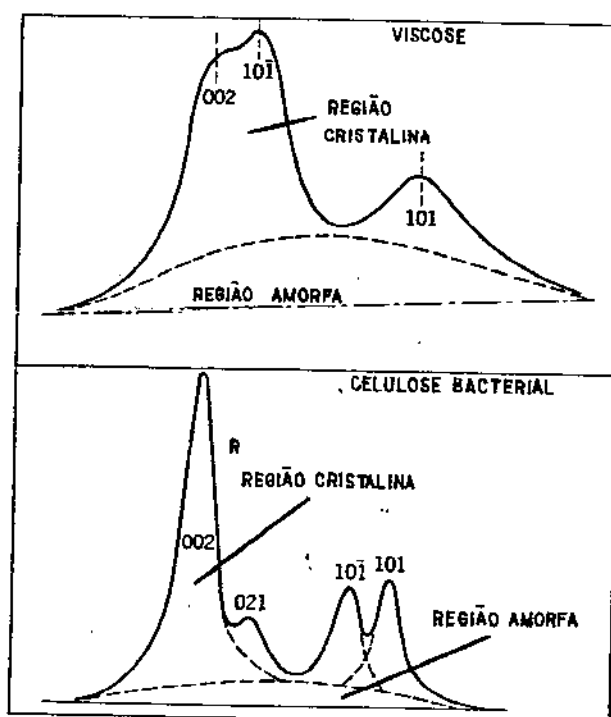


Figura 1.17 - Determinação de projeções do material cristalino e amorfo pelo método de raio-X (67).

Entretanto, mesmo igualando o nível de cristalinidade, a estrutura e as propriedades físico-química da celulose dependeriam do tamanho e distribuição dos cristalitos no espectro, ou seja, cristalitos grandes dão uma interferência limitada e bem definida no raio-X. Com a diminuição da largura cristalina, os diagramas de celulose ampliam-se, tornando-se difusos. A partir destas medidas de espalhamento de pequeno ângulo, o monocristal que é visível no microscópio eletrônico, verifica-se que os cristalitos têm uma dimensão de 50-100Å de largura e 300-600Å de comprimento. O tamanho varia entre as celuloses de diferentes origens e diminui na seguinte ordem: Rami > Algodão > Madeira > Algodão mercerizado > celulose regenerada. Nas análises de raio-X, as áreas não cristalinas dão um fundo difuso, faltando portanto, uma orientação distinta. As cadeias moleculares nestas áreas podem se desviar ou se cruzar umas com as outras e os comprimentos destas cadeias nas regiões amorfas devem ser diferentes pela diferença de comprimento que existe na criação das cadeias, sendo que alguns desses comprimentos devem ser torcidos em volta de suas principais ligações de valência. Até agora não existem instrumentos físicos para descrever esta orientação mútua. Contudo, análises de infravermelho vem mostrando que quase todos os grupos hidroxilas nas áreas amorfas, também tomam parte nas ligações de hidrogênio, presumindo-se que aquelas ligações associadas não mostram periodicidade como nas regiões cristalinas, havendo desta maneira a possibilidade de existir uma região de transição de ordem intermediária entre as regiões cristalinas e amorfas.

1.6 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CRISTALINIDADE E ACESSIBILIDADE

1.6.1 AVALIAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIO-X NA DETERMINAÇÃO DE CRISTALINIDADE DA CELULOSE

Historicamente, a celulose foi um dos primeiros materiais poliméricos a ser examinado pelo raio-X. Nishikawa e Ono, em 1913, mostraram modelos de difração, numa época em que se tinha apenas uma suspeita sobre a estrutura molecular de tais materiais. De certo modo, a celulose há muito que vem sendo investigada através de raio-X, na tentativa de entender e definir sua estrutura. Tais estudos extensivos refletem a importância econômica do polímero como uma fonte tecnológica comum e renovável. O estudo de difração de raio-X tem como principal função estabelecer a organização secundária ou supramolecular do polímero, deixando a estrutura primária ou molecular para métodos de análises químicas.

Teoricamente, o modelo de espalhamento de raio-X pelo substrato celulósico contém todas as informações necessária para descrever o arranjo no espaço de grupamentos atômicos presentes, o grau em que estes grupamentos são ordenados na forma cristalina ou quase cristalina, e sua orientação com referência a alguns eixos arbitrários ou externos. Num texto sobre deformação mecânica de polímero, Hearle (32) sugeriu um número de parâmetros de estrutura secundária que são pertinentes, em caracterização, à natureza física de tais materiais e em relação a detalhes estruturais submicroscópicos para importantes propriedades tecnológicas. Estes parâmetros, entre outros, incluem:

- a) o tipo e espectro de ordem tridimensional presentes;

- b) a localização e dimensões das estruturas ordenadas;
- c) o grau de orientação das cadeias poliméricas.

As medidas destas características da celulose e seus derivados são acessíveis em grande proporção, pelos métodos de difração de raio-X.

É bom enfatizar que a caracterização de materiais celulósicos é melhor realizada pela aplicação de uma coleção de técnicas físicas (difração de raio-X, espectroscopia de infravermelho, birrefringência óptica, etc.) e químicas (hidrólise ácida, sorção de bromo, sorção de vapor, etc.), incluindo suas variações e que cada aproximação para medir uma dada propriedade do substrato é única. No caso de uma estrutura secundária de polímero, cada técnica tem uma visão particular do aspecto do arranjo presente, sendo mais sensível para os elementos de volume de um certo tamanho de substrato. Assim, na difração de raio-X, os elementos de volume, para serem caracterizados como "cristalinos", requerem um tamanho maior do que um mínimo, enquanto a absorção de infravermelho reflete aspectos do arranjo físico do polímero em termos de grupamentos muito menores (69).

Por razões experimentais é útil separar os efeitos de difração de raio-X em regiões de alto e baixo ângulo de acordo com o tamanho do ângulo de desvio a partir do feixe direto, designado 2θ . A difração de pequeno ângulo, ou espalhada, refere-se a efeitos observados à ângulos menores do que 2° ou 3° . a difração de alto ângulo abrange efeitos que são observados a todo ângulo maior, teoricamente se estendendo até 180° . Para a maioria dos polímeros, os efeitos de difração são observados em espalhamentos de alto ângulo.

O objetivo de quase todo o procedimento de difração de raio-X é a gravação e a avaliação da direção do espalhamento e intensidade ou radiação difratada pelos planos de átomos a uma distância fixada à parte, de acordo com a lei de Bragg (48), equação 1.5, ilustrada na figura 1.18, onde λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre planos paralelos; θ é o ângulo de incidência e reflexão do raio-X referente aos planos; e n é um número inteiro. Os detalhes da teoria de difração de raio-X, bem como a da maioria de aparelhos e equipamentos para a geração, colimação e gravação de radiação, junto com os meios para a apresentação da amostra, são descritos de maneira abrangente em vários textos (1,14,48).

$$n\lambda = 2.d.\sin(\theta) \quad (1.5)$$

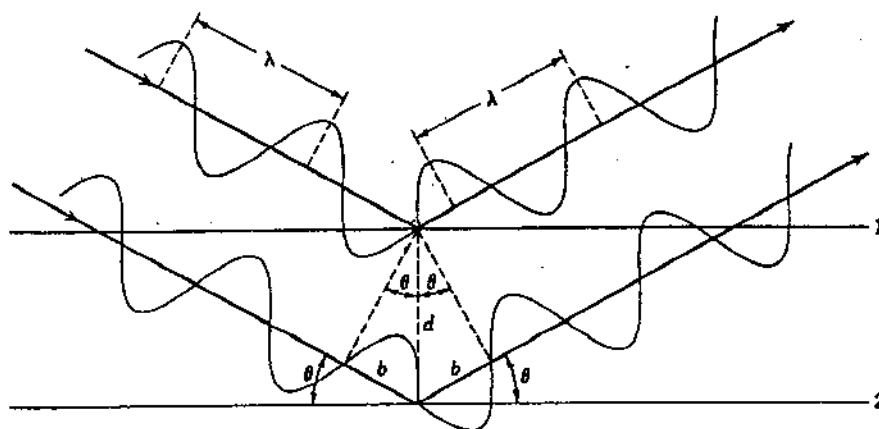


figura 1.18 - Analogia geométrica da reflexão de Bragg (1).

As primeiras determinações de cristalinidade, por difração de raio-X, basearam-se nas medidas de intensidade de interferência gravados num filme fotográfico. Um importante exemplo deste procedimento é o trabalho de Hermanms e Weidinger (27,29), que foram entre os primeiros a propor métodos quantitativos para medir a porcentagem de cristalinidade pela difração de raio-X. Como mostrado na figura 1.17, os picos são atribuídos ao espalhamento cristalino e ao espalhamento mais difuso das regiões mais desordenadas. A porcentagem de cristalinidade foi determinada pela comparação das intensidades integradas de picos cristalinos e da posição difusa.

A projeção no plano a-c da unidade de célula monoclinica da celulose nativa e mercerizada, é mostrada na figura 1.15 e 1.16 (38). O plano reticular a-b ou 002 coincide com o plano dos anéis da cadeia e portanto resulta na maior banda de espalhamento na celulose nativa. A ligação de hidrogênio é a primeira fonte de coesão entre cadeias no plano a-c, e o plano $10\bar{1}$ na celulose I é mais denso nos grupos hidroxilas do que no plano 101. Entretanto, na celulose mercerizada ou regenerada, a maioria das ligações de hidrogênio estão no plano $10\bar{1}$ (67). Esta associação de celulose regenerada, perto do plano $10\bar{1}$, é refletida por um grande aumento das ligações no plano $10\bar{1}$ do difratograma da celulose II. Desta maneira, o uso da difração de raio-X, para determinar a cristalinidade, obviamente perde seu significado quantitativo quando estão presentes os retículos misturados.

Todos os métodos para determinar a cristalinidade por difração de raio-X podem ser convenientemente divididos em grupos, dependendo se os padrões usados são de referências externas ou internas (59). Nos métodos externos, também conhecidos como métodos

relativos, o espalhamento da amostra é comparado com um material de referência a um ponto simples ou sobre uma faixa de espalhamento. Goppel (22) realizou refinamentos na técnica, projetando meios efetivos para corrigir as intensidades observadas no feixe de raio-X pela amostra, espalhamento de ar, e variação instrumental. Ellefsen e colaboradores, em 1964, utilizaram a curva difração-intensidade da celulose triturada num moinho de bola como padrão amorfo, considerando que ele representa o estado limite de desordem. Comparando a curva amorfa com aquela derivada a partir de um teste de amostra orientada aleatoriamente, foi feita a hipótese de que o espalhamento mínimo entre os planos 101 e 002 na celulose I, ou entre os planos 101 e $10\bar{1}$ na celulose II, provém inteiramente da radiação de espalhamento de raio-X pela porção desordenada. O grau de amorfia ou deformidade é obtido a partir da razão de intensidade deste mínimo para aquele padrão correspondente da curva amorfa. Considerando que existe igualmente alguma contribuição das intensidades mínimas a partir dos picos adjacentes, estes valores provavelmente refletem no limite superior para a fração desordenada. As frações cristalinas são obtidas pela subtração da fração amorfa da cristalina. Os graus típicos de cristalinidade obtidos incluíam os seguintes valores: algodão cirúrgico hidrolisado, 0,62; linteres de algodão, 0,57; polpa de acetato mercerizada, 0,49; acetato de polpa de madeira, 0,52; fibra têxtil de raion viscose, 0,35.

Hermans e Weidinger, em 1961 (31), usando técnicas de difração de raio-X com detecção no contador geiger e radiação estritamente monocromatizada, fizeram um grande número de gravações radial e azimutal a diferentes ângulos, reexaminando em parte os resultados de seus primeiros trabalhos. Suas principais conclu-

sões, baseando-se nos trabalhos de Ellefsen e pesquisadores citados acima, foi que o fundo difuso, independente da faixa principal de interferência paratrópica, não estava no ponto igual ao espalhamento pelos componentes amorfos e que nenhuma determinação da cristalinidade absoluta poderia ser feita devido à complicada intensidade anisotrópica do fundo.

Wakelin e colaboradores, em 1959 (98), desenvolveram dois métodos para determinar a cristalinidade da celulose, objetivando avaliar uma rotina quantitativa do conteúdo cristalino na celulose nativa usando instrumentação de um contador geiger. Fazendo uma revisão dos primeiros estudos da cristalinidade da celulose nativa, observaram que os métodos absolutos desenvolvidos não eram facilmente adaptados como procedimento de rotina. Decidiram portanto desenvolver um método com o propósito de fornecer uma medida de cristalinidade relativa usando um padrão cristalino (celulose hidrolisada) e um padrão amorfo (algodão triturado). Todas as amostras estudadas poderiam então ser relacionadas a estes padrões, formando uma escala relativa com as amostras, utilizando os valores de cristalinidade obtido.

No método de correlação, a intensidade corrigida para os padrões amorfos, a um dado espalhamento angular, foi subtraída daquela intensidade para uma amostra de algodão e daquela para um padrão cristalino no mesmo ângulo de espalhamento. Foram então obtidas diferenças, ponto por ponto, a cada espalhamento angular, de 5° a 50° no espectro.

As diferenças do algodão normal e padrão amorfo, $(U-A)_{2\theta}$, foi então correlacionada com as diferenças dos padrões cristalino e amorfo, $(C-A)_{2\theta}$. Onde "U" são dados de cada amostra de algodão, "A" são dados médios dos padrões amorfos e "C" são dados médios

dos padrões cristalinos, conforme figura 1.19. A inclinação da linha de regressão fornece uma estimativa da cristalinidade usada e o coeficiente de correlação, a estimativa do erro associado com esta inclinação.

No método integral, as diferenças nas leituras da intensidade corrigida para os algodões e padrões amorfos, $(U-A)_{2\theta}$, e padrões amorfos-cristalino, $(C-A)_{2\theta}$, foram somadas sem considerar o sinal e tomando a razão da primeira e última soma como uma medida do conteúdo cristalino, equação 1.6. Este método compara a área incluída entre as curvas do algodão natural e padrão amorfo com a área incluída entre as curvas dos padrões amorfo-cristalino.

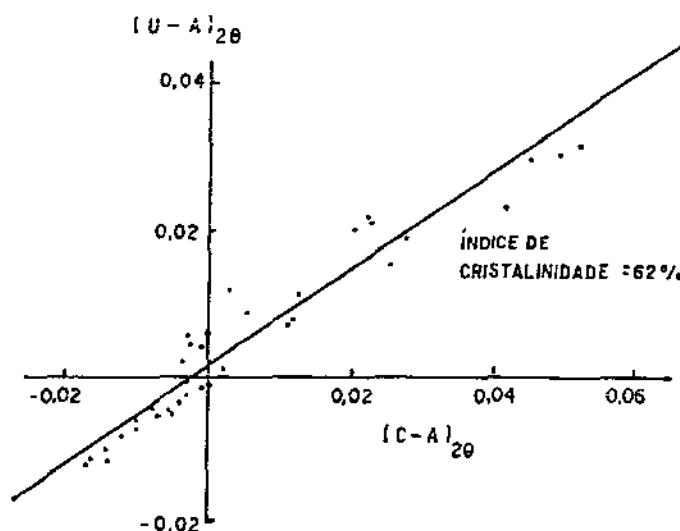


Figura 1.19 - Correlação das diferenças de intensidade do algodão e padrão amorfo com aqueles padrões amorfo-cristalino (98).

$$\text{índice Cristalino (\%)} = \frac{\sum_{2\theta} (U-A)_{2\theta}}{\sum_{2\theta} (C-A)_{2\theta}} \quad (1.6)$$

Neste trabalho, Wakelim e colaboradores (98), concluíram que:

- Os dois métodos mostraram valores significativamente diferentes do índice de cristalinidade da celulose, sendo que o método integral forneceu valores maiores para todas as amostra estudadas;
- Dentro de cada método, não existe uma diferença estatisticamente significativa entre os índices de cristalinidade estimado;
- O índice de cristalinidade da celulose nativa, calculado pelo método de correlação, concorda com os valores da literatura;

- O método integral é o mais fácil dos dois métodos para a aplicação e pode ser simplesmente adaptado para uma análise de rotina;
- O método de correlação fornece uma medida estatística do grau no qual o modelo de difração da celulose nativa ou quimicamente modificada correlaciona com a celulose hidrolisada;
- O método integral é uma medida da diferença entre o padrão nativo ou quimicamente modificado de celulose e o padrão amorfo, independentemente da forma do cristal na celulose.

Posteriormente, Patil, et al (70,71,72) adaptaram o método de Wakelin (98) para obter cristalinidade de amostras contendo formas reticulares misturadas. Entretanto, foi encontrado que as técnicas de Wakelin e métodos semelhantes dependiam fortemente das dimensões dos cristalitos. Patil e pesquisadores consideraram também a celulose moída um padrão adequado de cristalinidade zero, todavia encontraram para os padrões cristalinos, cristalinidades menores do que 90%. Eles sugeriram que as intensidades de uma amostra, que apresentava alargamento de linhas moderadas, fossem corrigidas para valores correspondentes a 100% de cristalinidade na correlação de Wakelin. Frações cristalinas típicas, apresentadas por estas modificações na técnica de Wakelin incluem: algodão nativo, 80% de celulose I; algodão exposto a NaOH 24%, 6% de celulose I, 50% de celulose II; algodão embebido em etilamina a 78%, 46% de celulose I; fio de raion, 25% de celulose II. Nos métodos de referência interna, pode ser mostrado teoricamente que a radiação total espalhada por uma dada massa de material é independente do seu estado físico, isto é, se o material está na forma de gás, líquido, ou cristal. Portanto, todas as informações exigidas para a determinação da cristalinidade no

rial está na forma de gás, líquido, ou cristal. Portanto, todas as informações exigidas para a determinação da cristalinidade no raio-X estão contidas dentro de cada modelo de difração. Nos métodos internos, também conhecidos como métodos absolutos, as determinações de cristalinidade baseiam-se nestas considerações teóricas; os métodos diferem somente na maneira pela qual são responsáveis pela fração de radiação total detectada durante o experimento e pela aplicação dos vários fatores de correção para os dados de raio-X. A cristalinidade no raio-X pelos métodos internos é dada pela equação 1.7.

$$X_i = O_c / (O_c + k \cdot O_a) , \quad (1.7)$$

onde O_c e O_a são medidas de intensidades cristalina e amorfa, respectivamente. A constante k , inclui fatores de correção geométrica, e um fator que leva em conta a eficiência relativa do espalhamento dos materiais amorfo e cristalino sobre o espaço realmente medido na região de difração (59).

Extraíndo-se a fração de espalhamento associada com cada estado a partir do padrão, usualmente é feito referência ao modelo da substância, e neste sentido os métodos de referência não se aproximam aos valores absolutos melhor do que os índices de referência externo. Gjønnes et al, em 1958 (20) notaram que as intensidades corrigidas para picos de difratograma da celulose não são simétricos, porém são semelhantes às distribuições de Cauchy, observadas nos metais trabalhados a frio. Pela comparação das curvas sintetizadas com formatos de linha observadas para celulosas típicas, eles foram capazes de mostrar excelente ajuste a um mínimo crítico, o qual no passado haviam sido atribuído ao espalha-

tiam de agregados de cristalitos torcidos e que somente pequenas quantidades de material altamente desordenado estariam presentes. O ajuste foi fraco na celulose intumescida com ácido e celulose mercerizada, indicando que a fração desordenada de polímero foi provavelmente maior na celulose II.

Como foi citado na referência (97), Tripp, em 1971 observou que o conceito de celulose é usado como um polímero paracristalino, e define cristalinidade incluindo a ordem do espectro presente nos cristalitos tanto quanto a ordem da espécie.

Em contraste, Bonart e colaboradores, em 1960, usando o método de diferença, obtiveram para a celulose nativa e regenerada baixos valores de cristalinidade, com um intervalo limitado de 36-44%. Neste método, é desenhada uma linha de fundo tangente para o mínimo de 10, 2, e 2,5A⁰, considerando que a área abaixo deste mínimo origina-se da fração não cristalina e todas as correções para absorção da amostra, espalhamento de ar e efeitos de polarização são levadas em conta. É obtido o difratograma da espécie não orientada e como referência, é feita uma segunda corrida com a amostra numa posição onde não ocorre difração, sendo obtido a diferença das intensidades corrigidas. Usando técnicas semelhantes, Viswanathan e Venkatakrishnan em 1965 examinaram uma série de algodões cru e mercerizado, raions e rami obtendo para os algodões e raions, 30% a 32% de cristalinidade e para o rami, 36%. Em ambos os estudos, as pequenas diferenças obtidas na cristalinidade invocam sérias dúvidas sobre o valor preciso da difração de raio-X para tais determinações. Entretanto, o aumento da faixa de espalhamento até 1,5% acrescenta uma área sobre a qual persiste um forte fundo (background) e no qual o espalhamento de pequenos cristalitos seria visto como espalhamento amorfo, com-

primindo assim a faixa de valores obtidos (97).

Ruland, em 1961 (82), fez um prolongamento elaborado do método da diferença, introduzindo a função desordem, que leva em conta a perda de intensidade concentrada nos pontos de retículos recíprocos devido a desvios de átomos de suas posições ideais. Estes desvios podem ser devidos às vibrações térmicas e imperfeições reticulares, nos quais a longa faixa ordenada é conservada no primeiro tipo. No segundo tipo, a longa faixa ordenada é destruída, ocorrendo distorções paracristalinas (59).

Os valores de cristalinidade obtidos pelos diferentes métodos anteriormente citados, indicam que a maioria das celuloses têm quase a mesma fração de cristalinidade, diferindo somente no caráter de desordem. Viswanathan e Venkatakrishnan (96) adotaram o tratamento de Ruland (82) para a celulose. Como pode ser visto no quadro 1.9, a mercerização aumenta a desordem da celulose nativa e a hidrólise aumenta o componente cristalino, não ocorrendo mudança na característica de desordem. A celulose triturada e o raion têm menor cristalinidade; contudo, os baixos parâmetros de desordem indicam que as poucas regiões cristalinas são mais ordenadas do que na celulose nativa. A cristalinidade da celulose triturada no moinho de bola aumentou para 36% na lavagem e secagem. Para o tratamento desses dados, apesar da complexidade envolvida nos cálculos de paracristalinidade, o método fornece respostas úteis da origem do material celulósico para estudos de distribuição de ordem lateral.

Quadro 1.9 - Grau de cristalinidade e parâmetro de desordem de celulosas, de acordo com o método de Ruland (82)

AMOSTRA	GRAU DE CRISTALINIDADE	PARÂMETRO DE DESORDEM
Algodão	47	1,5
Algodão mercerizado	42	2,0
Algodão hidrolizado	51	1,5
Rami	44	1,5
Rami mercerizado	45	2,0
Rami hidrolizado	56	1,5
Raion polinósico	36	1,0
Celulose triturada no moinho de bola	28	1,0

A medida do tamanho dos cristalitos (espessura), normal aos planos hkl pela difração de raio-X baseia-se usualmente no alargamento do pico e requer uma estimativa da largura do pico na metade da altura máxima, ou a integral da largura do pico. Medidas válidas podem ser feitas quando a sobreposição dos picos no traço de difração haviam sido resolvidos e separados a partir do espalhamento de fundo. Assim, medidas que contam com a separação arbitrária do fundo (background) têm de envolver apreciável erro.

Outros métodos de referência interna que não oferecem uma estimativa quantitativa do grau de cristalinidade, porém fornecem índices de cristalinidade, foram propostos por Clark e Terford (11), Segal et al (85). Estes são métodos simples se baseiam usualmente em funções que relacionam a intensidade do princípio de interferência com aquela de uma variação mínima simultânea no difratograma. Segal e colaboradores (85) estudaram um método empírico no difratograma de raio-X, usando técnicas de ajuste e transmissão. Por este método mediu-se a intensidade de interferência no plano 002 e o espalhamento amorfo em $2\theta=18^\circ$. O raio-X expressou a porcentagem total de material cristalino na celulose

como índice de Cristalinidade, dado pela equação 1.8:

$$CrI = \frac{(I_{002} - I_{am}) \cdot 100}{I_{002}} = \frac{(1 - I_{am}) \cdot 100}{I_{002}} \quad (1.8)$$

onde CrI expressa o grau relativo de cristalinidade, I_{002} é a intensidade máxima em unidade arbitrária no retículo de difração 002 e I_{am} é a intensidade de difração na mesma unidade a $2\theta=18^\circ$. Como resultado, foi encontrado um índice de cristalinidade para o fio de algodão de 79,2%, enquanto o CrI do algodão embebido com etilamina foi de 63,3% (61), aumentando para 76% depois de fervido em água por duas horas. O índice de cristalinidade foi correlacionado para cada amostra com a cristalinidade na hidrólise ácida, umidade regain, massa específica e absorbância no infravermelho. Esta correlação é mostrada no quadro 1.10.

Quadro 1.10 - Resultados de medidas física e química de fios de algodão não tratados, com tratamento químico, des-cristalizados, aquecido em água (85).

Amostra	Tratamento	AHCr (%)	Massa Unidade especí. Regain		Indice de Cristalinidade	
			(g/cc)	(%)	IR	Raio-X
A	Fio de algodão natural	84,0+2,0	1,544	8,57	2,28	79,2+0,5
B	Porção de A que sofreu cozinhamento	88,6+1,4	1,544	8,72	3,08	79,0+0,7
C	Porção de A tratado com etilamina a 70%	63,2+4,0	1,540	9,91	1,52	72,5+1,6
D	Porção de A tratado com etilamina a 75%	38,6+3,0	1,539	10,34	1,16	68,7+0,
E	Porção de A tratado com etilamina a 80%	24,0+3,4	1,534	10,56	1,12	64,9+0,0
F	Porção de A tratado com etilamina a 100%	27,5+5,1	1,532	10,83	0,93	63,3+0,5
G	Porção de F fervido em água por 2 hr.	84,2+2,1	1,540	9,89	2,19	76,0+0,4
Estimativa do erro padrão, (%)		1,41	1,93	2,45 (1,42)	2,69	
Coeficiente de correlação com o indice de cristalinidade		0,98	0,95	0,92 (0,97)	0,90	

1.6.2 RELAÇÃO ENTRE A CRISTALINIDADE E AS PROPRIEDADES FÍSICAS DA CELULOSE.

Em geral, aceita-se que estimativas de parâmetros estruturais, tais como cristalinidade a partir de medidas de raio-X, tamanho dos cristalitos, orientação por birrefringência e grau de polimerização em várias fibras e polímeros, podem ser relacionadas com as propriedades físicas e químicas, tais como resistência à tração, alongação, módulo de elasticidade, resistência à abrasão, grau de embeбimento, umidade regain e reatividade química, contudo, a menos que os métodos de medida tenham uma base sólida, a relação entre as diferentes propriedades permanece empírica (36).

Hindeleh e Johnson (34) utilizaram um programa de resolução de multipico para fazer estudos da cristalinidade e tamanho dos cristalitos no algodão e fizeram uma correlação das propriedades físicas com a cristalinidade. Eles concluíram que a faixa de diferença no tamanho dos cristalitos é limitada e que eles têm influência mínima na variação das propriedades físicas; já na cristalinidade, foi obtida uma boa correlação com as propriedades físicas, como mostrado no quadro 1.11 e nos gráficos da figura 1.20.

Quadro 1.11 - Propriedades físicas e estruturais, parâmetros do algodão nativo Egípcio (36).

Especificação da Amostra		**Tamanho dos cristálos							
Categoria	Tipo	Fibra mm	Finura mg/m	Tenacidade g/tex	Elon- gação (%)	Dureza g/tex	Crista- lina- dade (%)	Lw	Lib
Fibra Longa (>36mm)	Guiza 45	39	0,119	37,8	7,0	540	69	5,5	4,1
	Karnak	39	0,134	33,2	7,4	449	68	5,2	4,0
	Menoufi	38	0,139	31,5	8,8	358	67	5,0	4,0
Fibra média- longa (33-36mm)	Guiza 30	34	0,155	29,0	9,0	322	66	5,2	4,1
	Dandadra	33	0,145	20,6	9,3	329	63	5,3	4,0
	Bahtim 185	33	0,173	28,8	9,5	303	59	3,3	3,6
Fibra Média (30-32mm)	Guiza 66	32	0,182	27,4	9,3	294	54	4,0	3,6
	Ashmouni	32	0,180	25,8	9,5	272	53	4,2	3,6

** Lib - tamanho aparente dos cristalitos

Lw - tamanho real dos cristalitos

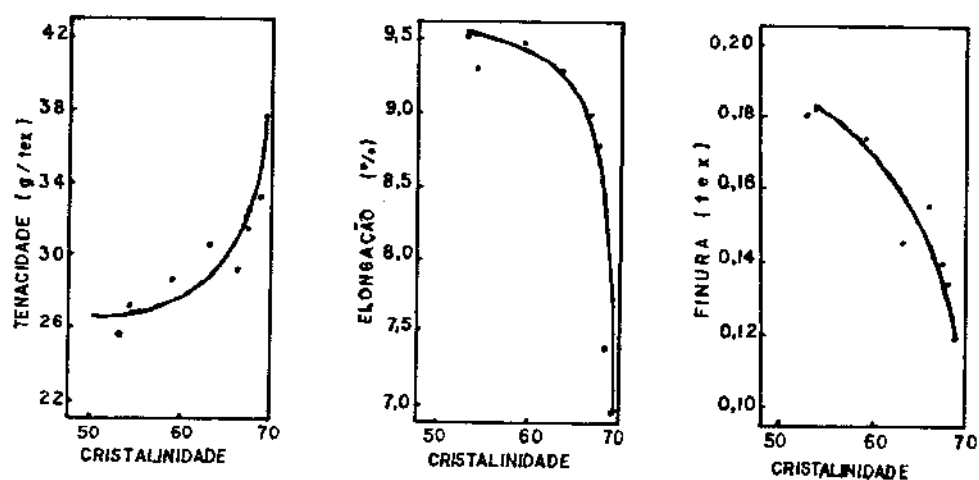


Figura 1.20 - Relações entre as propriedades estruturais e físicas do algodão nativo Egípcio (36).

Iyer e colaboradores (43), em pesquisa realizada em 1981, no "Cotton Technological Research Laboratory" (CTRL), estudaram a cristalinidade do algodão utilizando a técnica de infravermelho e mostraram uma distribuição mensurável entre diferentes variedades de algodão mas concluíram que as propriedades físicas da fibra não se relacionavam com a cristalinidade. O quadro 1.11 mostra os resultados da cristalinidade no infravermelho, que se basearam na absorbância da banda de infravermelho a 342cm^{-1} para as amostras, bem como para padrões amorfos e cristalinos. Os valores de cristalinidade obtidos pelo método de infravermelho são muito maiores do que os usualmente obtidos pela difração de raio-X.

Quadro 1.11 - Propriedades físicas e mecânicas de diferentes amostras de algodão (43).

Variedade de Algodão	Comprimento médio da Fibra		Coeficiente de Maturidade	Tenacidade g/tex		Cristalinidade (%)
	mm	Finura militex		- 0in	- 1/8in	
G. Barbadense						
Suvin	34,3	126	0,62	54,1	36,2	77,1
Sujata	30,8	154	0,71	49,3	32,8	81,8
sudan	31,7	161	0,71	47,7	30,6	81,1
Tadla-2	26,9	150	0,71	48,8	30,1	81,4
IBSI-53	29,0	122	0,60	42,9	28,3	76,4
Marrad	25,2	142	0,72	46,6	26,1	77,7
G. Hirsutum						
CBS-156	33,0	110	0,59	47,2	31,8	77,0
MCU-5	28,8	122	0,63	42,9	25,3	77,0
Narmada	25,4	118	0,65	38,6	23,1	80,7
L-147	24,1	142	0,69	44,5	22,9	80,2
Badnawar-1	24,6	157	0,73	41,3	22,2	74,3

continua

Variedade de Algodão	Comprimento médio da Fibra mm	Finura militex	Coeficiente de Maturidade	Tenacidade g/tex		Cristalinidade (%)
				- 0in	- 1/8in	
Hybrid-4	26,5	138	0,68	38,1	20,6	76,8
Laxmi	21,0	150	0,71	41,8	19,5	81,2
Devirag	21,4	142	0,69	35,9	18,6	79,8
G. Hrbaceum						
Digvijay	23,5	185	0,74	50,4	29,4	84,7
Sujay	22,6	146	0,73	50,4	27,3	86,0
V. 797	21,7	169	0,74	45,6	25,3	84,9
Jayadhar	20,7	221	0,75	47,7	23,5	87,7
Suyodhar	19,2	217	0,75	43,4	21,3	86,8
LSVT6111	22,1	154	0,73	49,8	-	84,0
G. Arboreum						
K - 8	24,2	177	0,73	49,8	26,0	83,1
Y - 1	22,4	224	0,76	53,6	25,8	85,2
AK - 235	21,8	197	0,74	42,3	25,6	85,4
Sanjay	21,0	209	0,74	45,6	24,8	82,0
AKH - 4	21,4	177	0,72	44,5	24,7	84,9
AK - 277	21,4	217	0,76	47,7	24,6	85,7
K - 7	22,3	205	0,74	46,6	23,1	81,4

O quadro 1.12 mostra os coeficientes de correlação entre a cristalinidade e as propriedades físicas observadas nos estudos da CTRL e a partir dos dados de Hindeleh (36). Comparando os dados, pode ser notado que a correlação observada por Hindeleh entre a cristalinidade e as propriedades físicas são excepcionais. A relação não pode ser considerada como estabelecida, a menos que o trabalho seja estendido para algumas variedades de algodão, cobrindo uma faixa bem maior das propriedades físicas (43).

Quadro 1.12 - Coeficientes de correlação entre várias propriedades da fibra (43).

Propriedades relacionadas	Coeficiente de correlação	
	1. b	2. c
índice de cristalinidade x finura	-0,94	0,73
índice de cristalinidade x alongação	-0,74	-
índice de cristalinidade x tenacidade	0,83	-0,12
Tenacidade x finura	-0,94	-0,25
Tenacidade x alongação	-0,90	-0,47d

1^b: baseado nos dados do quadro 1.10 (36)

2^c: baseado nos dados do quadro 1.11 (43)

d - dado da referência 63

1.6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

a) CONCEITOS BÁSICOS

O infravermelho é a porção do espectro eletromagnético, que se estende desde o visível até a região de microondas. A figura 1.21, mostra todo o espectro eletromagnético com a região do infravermelho, que pode ser medido através de sua frequência ou comprimento de onda. O comprimento de onda é expresso em micrometro ($1\text{micro}=10^{-6}\text{m}$) variando entre 2,5 até 50,0 micrometro e o número de onda em centímetro inverso (cm^{-1}), variando de 4000 até 200 cm^{-1} para a região do infravermelho (2).

Uma molécula, quando absorve energia proveniente de radiação eletromagnética, pode sofrer vários tipos de excitação, como excitação eletrônica, excitação rotacional, deformação de ligação, mudança de Spin nuclear, etc. A excitação pode causar vários tipos de efeitos, sendo importante enfatizar que, para cada tipo de excitação, uma quantidade definida de energia é necessária. Estes fenômenos são quantizados; assim, uma radiação de frequência determinada e característica, é absorvida para uma determinada transição.

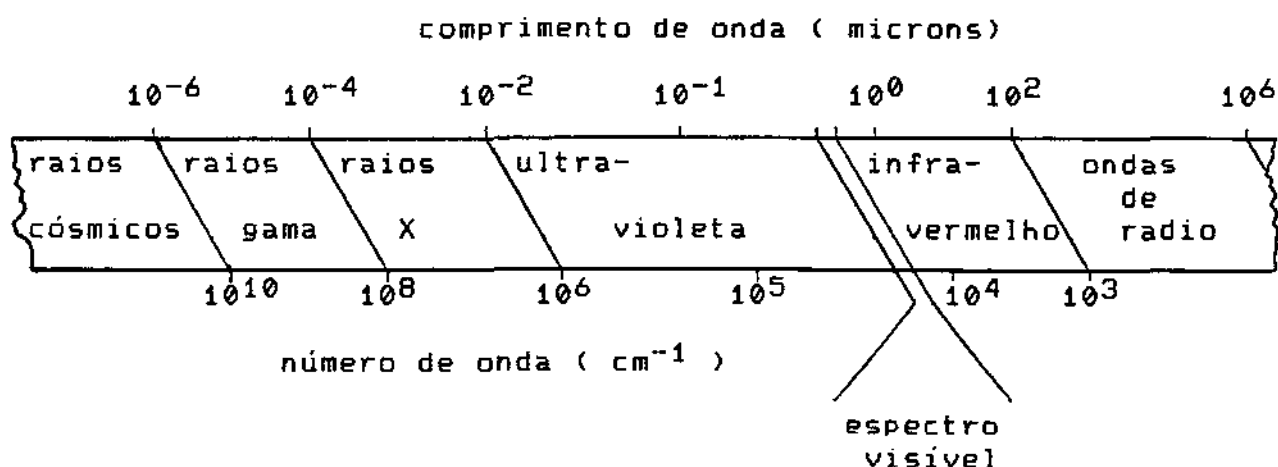


Figura 1.21 - O espectro eletromagnético (2)

A molécula pode mudar de um estado de energia para outro pela absorção de energia de radiação incidente. As energias associadas com mudanças vibracional e rotacional, podem ser estudadas na região espectral de infravermelho.

Considerando que a absorção ocorre como um resultado de uma troca de energia, ela poderia ser observada como uma linha extremamente aguda. Em vez disso, fatores dentro do próprio sistema molecular e limitações instrumentais, induzem-na a ser observada na prática como bandas de absorção contendo uma largura apreciável (91).

Embora seja verdadeiro que cada vibração molecular envolva toda a molécula, a maior parte da energia está envolvida dentro de um simples grupo. Então, a rigor, nós podemos considerar este grupo como vibrando independentemente dos outros átomos, uma situação que dá origem à grupos de absorção característicos, este é um dos aspectos mais úteis do infravermelho.

Um sistema diatômico simples, sofrendo movimento harmônico, vibra com uma frequência que pode ser definida pela expressão:

$$\nu = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \frac{K}{m} \quad (1.9)$$

ν = frequência (cm^{-1})

c = velocidade da luz

K = constante da força

m = massa reduzida do átomo

Se m é dado diretamente em unidades de peso atômico, a equação acima pode ser reduzida a expressão:

$$\bar{\nu} = 1303 \cdot \frac{K \cdot 10^{-5}}{m} \quad (1.10)$$

Essa relação mostra que a frequência de uma dada vibração é proporcional à massa reduzida. Assim, grupos de átomos leves tenderiam a vibrar e, portanto, absorvem a alta frequência, enquanto sistemas de átomos pesados são caracterizados por baixas frequências. Da mesma maneira, grupos ligados firmemente vibrariam a maiores frequências do que grupos ligados fracamente. Como exemplo, a vibração C-H de estiramento é observada perto de

3000cm^{-1} , enquanto que o grupo C-Cl é encontrado próximo a 750cm^{-1} , e vibrações de estiramento C-O absorvem a mais ou menos 1000cm^{-1} , enquanto o grupo mais firme C=O absorve perto de 1700cm^{-1} .

Já que o restante da molécula é negligenciado, pode ser esperado que um dado grupo absorva aproximadamente na mesma frequência em todas as moléculas. No entanto em adição a estas frequências de grupo característico, ocorrem vibrações nas quais a energia é distribuída quase uniformemente através da molécula. O resultado disto se reflete no conjunto inteiro e fornece uma única propriedade individual das moléculas (91).

Assim sendo, os espectros de infravermelho são usados regularmente para facilitar a identificação de grupos funcionais, caracterizar novos compostos, identificar impurezas, acompanhar a preparação e isolamento de uma dada substância e é comumente empregado para estudar a dinâmica de uma reação química detectando o aparecimento ou desaparecimento de uma entidade química específica.

A intensidade das bandas de absorção são expressas em termos de transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida e a energia radiante incidente (2), ou:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{ou} \quad T(\%) = \frac{P}{P_0} \cdot 100 \quad (1.11)$$

onde: P = energia radiante transmitida;

P_0 = energia radiante incidente;

T = transmitância

A absorvância é dada por:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{P_0}{P} \quad (1.12)$$

ou ainda

$$A = E \cdot b \cdot c \quad (1.13)$$

onde E - absortividade

b - espessura (comprimrnto da trajetória)

c - concentração

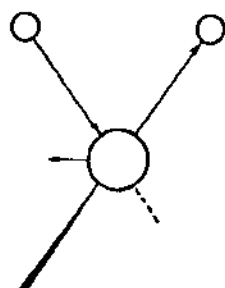
Esta representa a mais simples exposição da lei de Beer.

Existem dois tipos de vibrações moleculares:

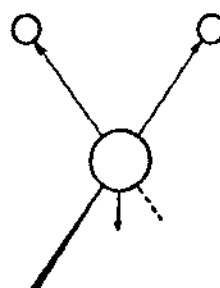
a) deformação axial

b) deformção angular

Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações no ângulo de ligação, seja internamente num grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula. A figura 1.22 mostra os modos vibracionais para um grupo CH_2 (91)

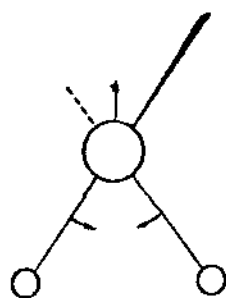


Assimétrica v_{as}

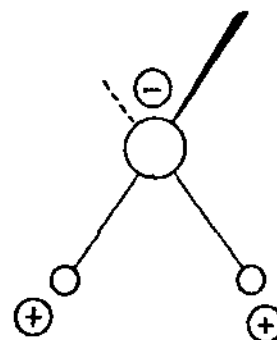


Simétrica v_s

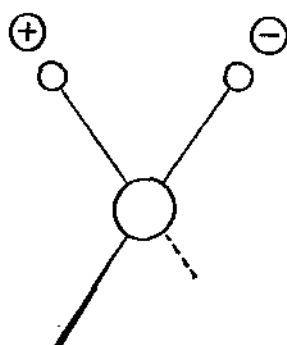
Vibração de deformação angular



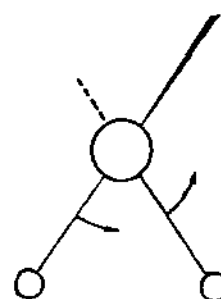
Simétrica no plano
tesoura



Simétrica fora do plano
w
sacudida



Assimétrica fora do plano
t
torção



Assimétrica no plano
p
balanço

Vibração de deformação angular

Figura 1.22 - Modos vibracionais para um grupo CH_2 (os sinais (+) e (-) indicam movimento perpendicular ao plano da página, entrando e saindo da mesma, respectivamente (91)).

1.6.4 CRISTALINIDADE NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção no infravermelho tem sido pouco usada nos estudos da estrutura e reações do algodão. Os poucos artigos que têm aparecido usando aplicações da espectroscopia de absorção no infravermelho para estudos de algodões podem ser di-

vididos em dois grupos:

- a) os que utilizam o infravermelho para deduzir ou suportar teorias quanto à estrutura das moléculas de celulose, tais como estudos das ligações de hidrogênio (6,16,67,56,57), grau de cristalinidade (55,56,57,32), e ligações cruzadas (92).
- b) os que estudam as modificações na celulose, tais como estudos de oxidação feitos por Rowen et all (81).

Os estudos de infravermelho são um tanto preliminares e mostram evidências das dificuldades em obter o espectro satisfatório e quantitativamente reprodutível.

Uma das principais razões do pouco uso do espectro de absorção de infravermelho na pesquisa da estrutura e reações do algodão, tem sido a dificuldade de obter espectros satisfatórios, e um dos motivos dessa dificuldade é causado pela difícil preparação das amostras. O algodão não pode ser tratado num solvente adequado para medidas de absorção sem uma considerável modificação. A preparação de uma amostra de algodão usando o nujol, que é um dos procedimentos mais antigos para medir o espectro de materiais insolúveis, tem grande dificuldade e não permite medidas quantitativas exatas da intensidade da banda. A trituração necessária causaria uma mudança na estrutura do algodão, como evidenciada pela perda de cristalinidade.

O'Connor et all (68) descreveram o uso da técnica de disco de brometo de potássio (KBr) para obter o espectro da celulose e celulose modificada. Eles mostraram que tais discos podem ser preparados rápida e facilmente, podendo ser obtido um espectro satisfatório, não havendo necessidade de uma excessiva trituração, que causaria uma modificação no algodão.

Nelson e O'Connor (65), em seus estudos, observaram que alguns picos no espectro de infravermelho da celulose aumentavam, enquanto outros diminuam ou permaneciam constantes, com mudanças na ordem lateral medidas pela difração de raio-X. Eles propuseram como índice de cristalinidade para a celulose nativa, a razão entre absorbância a 1429cm^{-1} (CH_2 tesoura) e a absorbância a 893cm^{-1} (grupo de vibração C_1) e encontraram que as intensidades destas bandas diminuam e aumentavam, respectivamente, com uma diminuição no índice de cristalinidade do raio-X. A faixa de valores, mostradas por este método para o índice de cristalinidade ($a_{1492/893}$), foi de 2,80 para o algodão que não sofreu tratamento, 0,78 para o algodão descristalizado com etilamina e 0,11 para a celulose triturada no moinho. No mesmo, estudo Nelson e O'Connor entretanto notaram que esta técnica não poderia ser utilizada em vista da similaridade entre a celulose amorfa e a celulose II, impedindo dessa forma o uso destas bandas de absorção para determinação de cristalinidade em amostras, com retículo misturado; por exemplo, algodão parcialmente mercerizado (65). No trabalho subsequente (64), Nelson e O'Connor propuseram que fosse utilizado como índice de cristalinidade a razão de absorbância de 1372cm^{-1} (C-H angular) para a absorbância a 2900cm^{-1} (C-H axial), e encontraram que esta última técnica poderia ser usada com amostras que possuem retículo misturado. A banda de 2900cm^{-1} apresenta-se independente de mudanças na cristalinidade e serviu como um padrão interno de correção para diferenças na apresentação da amostra enquanto se acredita que a banda de 1372cm^{-1} não seria afetada pela absorção de umidade e diminuia de intensidade com a diminuição na cristalinidade.

Os gráficos de razão de cristalinidade de infravermelho, $a_{1429\text{cm}^{-1}}/a_{893\text{cm}^{-1}}$, em função de valores empíricos de cristalinidade e de Wakelin (98) mostram que existe uma completa separação de pontos obtidos a partir da celulose I e celulose II, conforme figura 1.23. Já os gráficos da razão de infravermelho $a_{1372\text{cm}^{-1}}/a_{2900\text{cm}^{-1}}$ em função do índice de cristalinidade de raio-X, figura 1.24, do índice de cristalinidade a partir de medidas de densidade e da acessibilidade, figura 1.25, das celulosas I, II, e celulose parcialmente mercerizada, seguiram a mesma direção com mudanças na cristalinidade, não existindo uma diferença perceptível no comportamento dos diferentes tipos de celulose. Entretanto, os dados das figuras 1.24 e 1.25, mostraram um considerável espalhamento sobre as linhas de regressão, que se refletiu no índice de correlação de 0,86 para dados empíricos de raio-X, 0,88 para dados de densidade, e -0,92 para acessibilidade.

Os valores empíricos dos índices de cristalinidade foram obtidos pelo o método de Segal et al (85) descrito anteriormente, enquanto o método de correlação de Wakelin (98) fornece mais uma estimativa quantitativa da porcentagem do componente cristalino.

A correlação aproximada de razão de cristalinidade de infravermelho e acessibilidade, determinada pela sorção de umidade, comparada por determinações de cristalinidade pelos métodos de raio-X e densidade foi explicada pelo fato de que teoricamente a absorção no infravermelho e sorção de umidade dependem do meio dos grupos atômicos nas moléculas. A absorção de umidade depende do número de grupos hidroxilas que estão livres nos empacotamentos entre cadeias e pode absorver moléculas de água, enquanto

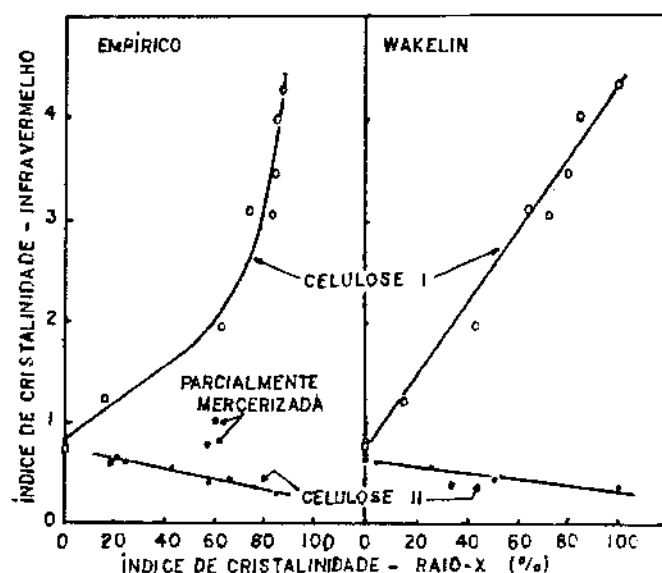


figura 1.23 - Relações entre índice de cristalinidade no infravermelho, ou ordem lateral, $a_{1429\text{cm}^{-1}}/a_{893\text{cm}^{-1}}$, índice de cristalinidade no raio-X, empírico (esquerdo) e Wakelin(direito) (80)

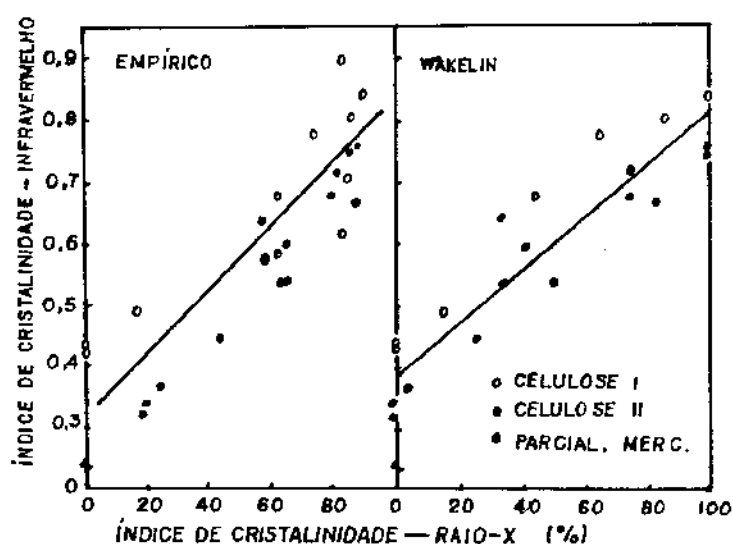


Figura 1.24 - Relações entre a razão de cristalinidade no infravermelho proposta, $a_{1372\text{cm}^{-1}}/a_{2900\text{cm}^{-1}}$, índices de cristalinidade no raio-X (80).

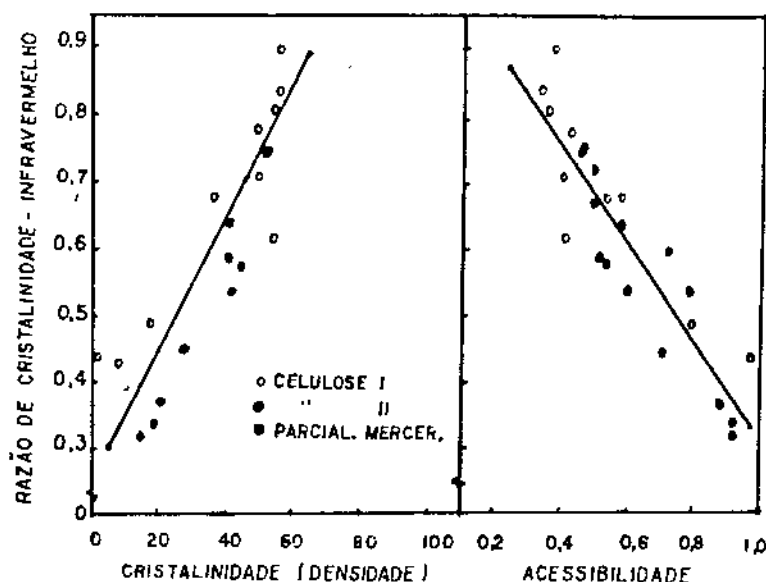


Figura 1.25 - Relações entre a razão de cristalinidade de infravermelho proposta, $a_{1372\text{cm}^{-1}}/a_{2900\text{cm}^{-1}}$, e cristalinidade a partir de densidade, esquerda, e acessibilidade, direita, (80).

a intensidade de bandas de infravermelho pode ser afetada pela proximidade do empacotamento das moléculas adjacentes as quais poderiam interferir com as vibrações dos grupos atômicos. Enquanto os dados de infravermelho e acessibilidade fornecem uma medida da ordem a nível molecular, os métodos de densidade e de raio-X fornecem medidas da quantidade e do tamanho das maiores sub-unidades dos cristalitos. Estes têm de ser maiores do que certas dimensões mínimas para serem detectadas pela difração de raio-X, e a deficiência nas regiões ordenadas bem como as dimensões dos cristalitos afetariam os resultados. As medidas de densidade, são igualmente dependente do grau de ordem de maiores elementos de volume, visto que o líquido imerso não pode penetrar em algumas regiões de ordem intermediária. Estas suposições, foram confirmadas por um coeficiente de correlação de 0,99 entre valores de densidade e cristalinidade no raio-X.

As razões de cristalinidade de infravermelho, a_{1372}/a_{2900} obtidos por Nelson e O Connor incluíram: algodão hidrolisado, 0,84; linter de algodão, 0,71; algodão mercerizado, 0,54; algodão hidrocelulose triturado no moinho, 0,44; Fortisan hidrocelulose, 0,75; Fortisan hidrocelulose triturado no moinho, 0,34; Fortisan raionm, 0,68; fibra de raion 40, 0,60; e XL raion, 0,54. Pandey e Iyengar (73) fizeram uma redução na razão de infravermelho, de 0,86 para 0,69 tratando o algodão com hidróxido de sódio 30%, e para 0,60 depois de embebido na etilamina.

Tripp, citado no trabalho de Rowel (80), em suas pesquisas, admitiu que o uso de tais índices de infravermelho ofereceram uma aproximação conveniente para estimativas de cristalinidade, mas advertiu que tais resultados estão sujeitos a escassa reprodutibilidade, a menos que a preparação da amostra e condições instrumentais de operação fossem cuidadosamente padronizados. Como exemplo, foi notado no procedimento de Nelson e O Connor que filmes de "valonia ventricosa" exibiram um alto índice, aproximadamente 1,00, porém com o corte do filme e pressionando num disco de KBr, o índice de infravermelho diminuiu para 0,78 sem afetar a cristalinidade determinada pela difração no raio-X.

1.6.5 SORÇÃO DE ÁGUA

Por vários anos, a sorção da água pela celulose foi associada com a superfície acessiva e as mudanças na capacidade sorptiva, que acompanhavam vários tratamentos químicos e físicos, foram associadas com mudanças nesta superfície. Com a natureza do conceito de cristalino e amorfo desenvolvido nas fibras de ce-

lulose, tornou-se uma prática comum associar à capacidade de sorção da água numa fibra com a cristalinidade. Nesta associação, a umidade regain de uma fibra diminuiria regularmente com o aumento da cristalinidade (40).

Mais recentemente, foi demonstrado que o grau de cristalinidade de uma fibra não descreve adequadamente o estado físico de uma fibra de celulose (37). Aceita-se agora que fatores como o tamanho do cristal e a natureza das regiões intermediárias, as quais não são totalmente cristalinas nem totalmente amorfas, afetam de maneira usual a umidade regain, sem afetar apreciavelmente a cristalinidade, determinada por outros métodos físicos e químicos. Por exemplo, a cristalinidade quando medida pela hidrólise ácida, tem uma relação linear com a umidade regain, tanto para o algodão tratado com amina como para uma série de raion viscose, preparados por diferentes métodos. Entretanto, para uma dada cristalinidade, o raion viscose sempre tem uma umidade regain maior do que a da celulose do algodão, atribuindo-se este fato aos menores cristais da celulose regenerada e possíveis diferenças nas regiões não cristalinas (37).

Baseado no exposto acima, Hermans (30) propôs que as regiões desordenadas de várias celulosas podem existir em um número de arranjos diferentes, os quais permitem uma maior ou menor sorção, dependendo dos pontos das ligações de hidrogênio entre moléculas e da liberdade de embeбimento em que se procede a sorção.

Existe uma pequena dúvida de que a capacidade da celulose para a sorção de umidade está intimamente conectada com a estrutura submicroscópica desta. Em geral, a quantidade de umidade adsorvida a uma dada condição, depende da distribuição de ordem lateral da amostra e da maneira pela qual o embeбimento acompa-

lateral da amostra e da maneira pela qual o embebimento acompanhando a sorção afeta a ordem lateral local dentro da amostra.

Estudos de raio-X (95) mostraram que as moléculas de água não penetram nas regiões cristalinas, chegando-se à conclusão de que a absorção de umidade ocorre nas regiões menos ordenadas e na superfície dos cristalitos. A absorção de umidade aumenta com o aumento da desordem da estrutura da celulose, e a 65% de umidade relativa e 20°C o algodão tem uma umidade regain de 7-8%, o algodão mercerizado acima de 12%, e a viscose tem de 12-14% de regain. Gibbons (19), por meio de estudos indiretos, encontrou para a celulose completamente acessível, uma umidade regain de 17%, com 65% de umidade relativa, à temperatura de 25°C. Tratamentos com os dois derivados de celulose produziram umidade regain máxima de 16,7% para o metil celulose e 17,3% para o acetato de celulose. Os grupos metil e acetato serviram para suportar a estrutura aberta, facilitando a penetração das moléculas de água, mas inversamente estes grupos bloquearam as hidroxilas da celulose, reduzindo o número de hidroxilas disponíveis para ligações de hidrogênio com água. O uso dos derivados de celulose, como o metil celulose e o acetato de celulose, serviu para a obtenção da absorção de umidade num ponto máximo, permitindo dessa maneira, que a umidade regain da celulose completamente acessível fôsse determinada. Anos mais tarde, Jeffries (44) encontrou uma umidade de 16,75% (98% de amorfia determinado pela deuteração no infravermelho) a 57% de umidade relativa e 20°C para a celulose quase completamente amorfa. Esta amostra particular de celulose foi regenerada em um banho não aquoso, pela saponificação do acetato de celulose secundário em 1% de solução de hidróxido de sódio em etanol por um dia à temperatura ambiente, se-

guido por uma prolongada lavagem em etanol. Assim, a fórmula para calcular a acessibilidade de uma amostra de celulose é deduzida supondo uma umidade regain máxima (UR) de 17% (45) para a celulose completamente acessível a 65% de umidade relativa, onde MR é expresso em moles de água por unidade de anidroglicose.

$$\% \text{ Acessibilidade (A}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ vap)} = \frac{100 \cdot \text{MR}}{17,0} \quad (1.14)$$

As correlações foram feitas entre a quantidade de vapor de água sorvida por um polímero e a quantidade de material desordenado no polímero. Hovsmon (37) mostrou que existe uma relação direta entre a umidade de sorção e a acessibilidade para o óxido de deutério líquido. Mann e Marrinan (55,56,57) determinaram, através de estudos de infravermelho que o vapor de deutério permuta com a hidroxila da celulose somente em regiões amorfas, enquanto que na deuteração na fase líquida ocorre uma troca parcial com a hidroxila na superfície dos cristalitos e nas regiões desordenadas. Os dois métodos, sorção de umidade e a troca com o vapor de deutério, indicaram correlações bem próximas, mostrando que estão medindo o mesmo parâmetro

1.6.6 SORÇÃO DE IODO

A sorção de iodo é um método que está sendo bastante usado para medir a acessibilidade da celulose (45,33,3,65,78), certamente devido a sua simplicidade e à facilidade na determinação do comportamento e da estrutura da fibra.

O método consiste basicamente no tratamento da celulose com uma solução de iodo e iodeto de potássio. Parte do iodo é adsorvido pela amostra e o iodo livre na solução é titulado com tiosulfato de sódio, usando amido como indicador. Paralelamente, é realizado uma titulação da solução original de iodo-iodeto de potássio. A partir da diferença entre os volumes titulados, é possível calcular a quantidade de iodo adsorvido. Um padrão amorfo é adotado para relacionar este dado com a porcentagem de cristalinidade.

Nelson e colaboradores (66) observaram a existência de grandes erros experimentais e uma maior variabilidade com o teste do iodo. Minhas e Robertson (60) mostraram que a sorção do iodo causa embebecimento na celulose. Acredita-se que o iodeto de potássio, no qual o iodo é usualmente dissolvido, age como um agente de embebecimento. Além disso, acredita-se que a adsorção do iodo ocorre em pedaços concentrados, penetrando na celulose, contrário à adsorção na monocamada.

1.6.7 SORÇÃO DE BROMO

Acredita-se que a sorção do bromo ocorre numa camada monomolecular, não causando o embebecimento e sendo altamente reprodutível(49). A estrutura simples de uma molécula de bromo não polar e sem carga, sua hidrofobicidade, baixa reatividade com a celulose e a similaridade para com a matéria corante direta com referência à difusão na celulose, está capacitando a revelação de alguns novos aspectos da acessibilidade da celulose segundo Lewin (49).

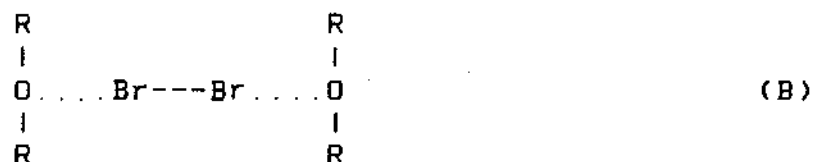
Como foi citado por Lewin (49) a sorção de bromo parece que ocorre nas ligações glicosídicas. Considerando que a molécula de bromo é maior do que H_3O^+ , espera-se que sua absorção não ocor-

ra na superfície dos cristalitos e sim nas regiões menos ordenadas, amorfas. A acessibilidade do bromo não é influenciada pelas fortes ligações de hidrogênio, visto que elas não impedem a aproximação das moléculas de bromo das ligações glicosídicas, as quais não estão nas ligações de hidrogênio. Entretanto, é possível que moléculas de água, embora não competindo com os sítios de adsorção de bromo, ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas ou entre moléculas de água e grupos hidroxilas, sirvam para facilitar a aproximação das volumosas moléculas de bromo dos oxigênios glicosídicos.

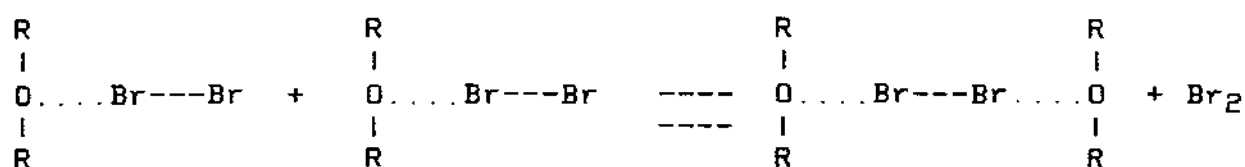
Acredita-se, portanto, que as moléculas de bromo formem um composto de adição com o oxigênio glicosídico. Mulliken (62) supõe que as moléculas de halogênio estão ligadas a átomos doadores, possuindo dois pares de eletrons isolados, como o oxigênio no éter, capacitando que o eixo halogênio-halogênio seja perpendicular ao plano C-O-C. Hassel e Romming citados no trabalho de Lewin (49), acreditam que a transferência de carga entre o doador e um dos átomos de halogênio ocorra através de um arranjo linear ou quase linear do átomo doador halogênio-halogênio como representado pela estrutura abaixo:



Com o oxigênio do éter é formado uma ligação fraca de transferência de carga, podendo estar envolvido simultaneamente os átomos de uma molécula de halogênio, formando uma parte halogênio molecular entre dois oxigênios do éter.



Obviamente, a formação de tais ponte de bromos requer que os dois oxigênios glicosídicos de duas cadeias adjacentes nas regiões menos ordenadas estejam bem próximos. Contudo, como Lewin et all (49) mostraram, o processo pode ser bem lento e depende da flexibilidade e mobilidade dos segmentos de cadeia e de suas taxas internas de difusão. Existe também a possibilidade de uma troca interna reversível entre dois compostos "A", formando um composto "B" e liberando uma molécula de bromo. A formação de pontes de bromo causaria o alinhamento das cadeias, e na remoção de bromo por lavagem ou redução, as cadeias podem vir a



se unir fortemente em ligações de hidrogênio e formar novas regiões cristalinas. Assim, a cristalização causada pelo tratamento com bromo pode resultar num significativo erro para a determinação da acessibilidade. Entretanto, Lewin et all (49) mostraram que o erro nos valores da acessibilidade foi somente de 1-2% quando a concentração de bromo estivesse abaixo de 0,02 moles/l, a uma concentração de celulose de 10g/l e com um tempo de sorção de 1-2 horas.

a) ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção tem lugar sempre que duas fases, uma das quais pelo menos é um fluido, são postas em contato através de uma interface comum. Este fenômeno consiste, essencialmente, na existência de uma região junto à interface, na qual a composição das fases é diferente da observada na massa das fases, diferença esta que persiste mesmo quando é atingido o estado de equilíbrio entre as fases. Em consequência desta diferença, observa-se normalmente um aumento da concentração de um dos vários componentes na região da interface (9).

Frequentemente, uma das fases envolvidas num processo de adsorção comporta-se como "inerte" no sentido de que a sua composição junto à interface não se altera (pelo menos aparentemente). Esta fase funciona então como o suporte da interface, e neste caso ocorre apenas acumulação de componentes da outra fase junto da interface. A fase "inerte" (no sentido acima), em cuja superfície existe acumulação de componentes da outra fase fluida, é chamada de adsorvente. No caso particular da adsorção gás-sólido, o adsorvente é um sólido, e a segunda fase é um gás. Os componentes gasosos susceptíveis de se acumularem na interface (serem adsorvidos), enquanto presentes na fase gasosa, são chamados de sortivos; uma vez "fixados" à superfície do adsorvente, isto é, no estado adsorvido, estas espécies químicas são chamadas de sorbatos.

O fenômeno de adsorção é um fenômeno de superfície, pois está confinado ao espaço físico adjacente à superfície do adsorvente. Neste sentido, não se pode confundir a adsorção com o fenômeno da absorção. Na absorção (por ex. de um gás por um líquido),

os componentes absorvidos penetram na massa do adsorvente, pelo que a absorção é considerada como um fenômeno de volume. Assim, a quantidade adsorvida de um dado componente é proporcional à superfície da área do adsorvente, enquanto que, na absorção, a quantidade absorvida é proporcional ao volume do adsorvente.

Frequentemente, também, o termo "adsorção" é usado com um sentido dinâmico, representando o deslocamento de moléculas do sorbato do seio do fluido para a superfície do adsorvente e a sua fixação nesta. Neste sentido, o termo adsorção tem como contrapartida a desorção, que designa o processo inverso, em que as partículas do sorbato abandonam a superfície do adsorvente e se interagem na massa do fluido. É claro que a existência dos processos de adsorção e desorção significa, em última análise, que a adsorção é um fenômeno reversível.

Quando se procura definir as dimensões do volume junto à interface no qual se localizam as diferenças de composição citadas, devidos ao fenômeno de adsorção, é-se conduzido ao conceito de adsorção em monocamada, no caso em que todas as moléculas do adsorbato estão em contacto direto com a superfície do adsorvente, formando pois uma camada adsorvida com uma espessura igual a de uma molécula, ou ao conceito de adsorção em camada múltipla, no caso em que as partículas do adsorbato estão dispostas na superfície do adsorvente em camadas sobrepostas.

Para explicar o fenômeno da adsorção é forçoso admitir a existência de forças de interação entre a superfície do adsorvente e as moléculas (partículas) do sorbato, forças estas responsáveis pela "fixação" das moléculas do sorbato à superfície. Essencialmente admite-se que a interação adsorvente-adsorbato pode ser

explicada em termos de dois tipos de forças: forças de natureza física e forças de natureza química.

As forças de natureza física, das quais as mais importantes são as forças ditas de "Dispersão de London" (ou, mais impropriamente, forças de Van der Waals), exemplo interação dipolo-dipolo, interação dipolo-dipolo induzido, resultam de interações moleculares que não envolvem transferência de elétrons entre o sorbato e o sorvente. As interações responsáveis por este tipo de forças são caracterizadas por uma perturbação mínima dos estados eletrônicos das moléculas do adsorvente e do sorbato, ou seja, as espécies químicas no estado adsorvido são quimicamente idênticas às espécies correspondentes do sortivo. Neste caso, fala-se de uma adsorção física ou fisisorção.

As forças de natureza química, ao contrário, resultam de interações entre as moléculas do adsorvente e do sorbato, acompanhadas de uma alteração da distribuição eletrônica destas moléculas. Uma adsorção devida às forças de natureza química, pode então ser considerada como uma verdadeira reação química, e neste sentido fala-se de uma adsorção química ou quimisorção (9).

b) MODELO DE LANGMUIR

A fim de estabelecer uma equação para a taxa de adsorção ou de desorção, é necessário partir de um modelo de adsorção. Um dos modelos cinéticos mais simples da adsorção é o chamado modelo de Langmuir, o qual é baseado nas seguintes hipóteses simplificativas:

a) A superfície do adsorvente é energeticamente uniforme;

- b) A adsorção é localizada, e cada molécula do adsorativo vai ocupar um só sítio;
- c) As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.

Das condições "a" e "c", resulta que o calor diferencial de adsorção não varia com o grau de cobertura da superfície. Por outro lado, a probabilidade de adsorção será a mesma para todos os sítios. A condição "b" impõe uma interação direta do adsorbato com o adsorvente, ou seja, que a adsorção tem lugar em monocamada (9).

Lewin (49) utilizou a isoterma de adsorção de Langmuir para obter os resultados de sorção facilitando desta forma o cálculo de acessibilidade da celulose como segue:

$$C_B = K \cdot C_f \cdot (C_{B(s)} - C_B) \quad (1.14)$$

Onde, C_B = concentração de bromo em moles por quilograma de celulose (i.e., o número de sítios ocupados); C_f = concentração de bromo em moles por litro de água; $C_{B(s)}$ = concentração de saturação de bromo em moles/Kg (i.e., quando todos os sítios de celulose são ocupados), e $(C_{B(s)} - C_B) = \theta$ número de sítios desocupados (todas as concentrações se referem ao estado de equilíbrio). A partir da equação 1.14, por uma simples transformação temos:

$$C_B = \frac{K \cdot C_{B(s)} \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (1.15)$$

ou

$$\frac{1}{C_B} = \frac{1}{K \cdot C_{B(s)} \cdot C_f} + \frac{1}{C_{B(s)}} \quad (1.16)$$

Se $m = 1000/162 = 6.17$ é o número de moles de unidades de anidroglicose por quilograma de celulose e $C_{B(s)}$ é a concentração de saturação do bromo na celulose (i.e., o número de bromo sorvido por quilo de celulose), se supormos que uma anidroglicose é acessível a uma molécula de bromo, então a razão

$$\frac{m}{C_{B(s)}} = n \quad (1.17)$$

dá o número de moles de anidroglicose na celulose correspondente a 1 mol de bromo e $1/n$ são acessíveis para sorção. O valor de $100/n$ é a acessibilidade, A , definida em porcentagem de celulose.

Introduzindo o valor de $C_{B(s)} = m/n$ na equação 1.16 obtém-se

$$\left(\frac{K}{n}\right) \cdot \left(\frac{m}{C_B}\right) - K = \frac{1}{C_f} \quad (1.18)$$

O gráfico m/C_B em função de $1/C_f$ é uma linha reta e sua inclinação "S", bem como sua intersecção $1/C_{B(s)}$ no eixo m/C_B , pode ser calculada pelo método dos mínimos quadrados.

A intersecção é obtida quando $1/C_f = 0$, isto é, o ponto de saturação da equação 1.18 torna-se

$$\frac{K \cdot m}{n \cdot C_{B(s)}} = K \quad (1.19)$$

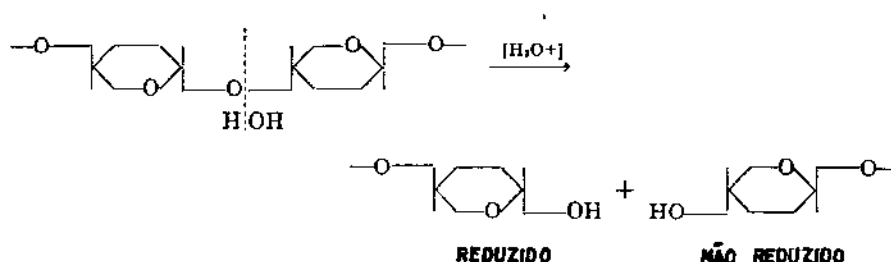
e

$$n = \frac{m}{C_{B(s)}} \quad (1.20)$$

1.6.8 HIDRÓLISE ÁCIDA

A molécula de celulose, considerando que ela é unida por ligações acetal, é extremamente susceptível aos ácidos. Portanto, a hidrólise ácida tem sido estudada extensivamente, e medidas da taxa de reação têm ajudado no desenvolvimento de teorias que dizem respeito à estrutura das moléculas de celulose, bem como à estrutura da fibra de polímero.

O curso da reação pode ser ilustrado como segue:



Assim, a adição de uma molécula de água na ligação glucosídica resulta numa quebra da cadeia e um aumento na potência de redução do produto degradado (74).

No estudo da cinética da hidrólise da celulose existem duas taxas distintas que são atribuídas à hidrólise rápida, que ocorre nas regiões amorfas e a hidrólise lenta, que ocorre nas porções cristalinas da fibra. Supondo-se que esta interpretação é correta, o método da hidrólise oferece um procedimento para determinar as porções relativas da celulose cristalina e amorfa o qual tem algumas vantagens: é um método experimentalmente simples, capaz de uma interpretação direta dos dados e embora requeira uma extrapolação como todos os outros métodos químicos, ele não traz dúvidas porque a função graficada é linear, mesmo quando a reação ocorre quase completamente.

1.6.9 DENSIDADE

A determinação da densidade, ou massa por unidade de volume, de uma substância requer avaliação do peso e do volume de uma dada amostra de material. O peso de uma amostra têxtil é relativamente fácil de ser medido, já a determinação do volume é mais difícil, devido às peculiaridades da estrutura da fibra. Um cuidadoso estudo da densidade de fibra têxtil levaria, ao menos teoricamente, à informação útil a respeito da estrutura interior da fibra (99).

Existem evidências de que as fibras de celulose contém poros de dimensões maiores do que os da maioria das moléculas (53). Algumas fibras, como o algodão, tem um lúmen, e parece possível a existência conjunta de espaços capilares microscópicos bem mais finos, ou mesmo submicroscópicos. Quando tais fibras são mergulhadas num meio que as molhem mas não as incham por alguns métodos os quais excluem traços de umidade e ar, os poros são enchidos com o líquido a um grau que depende do tamanho das moléculas do líquido bem como da acessibilidade, por meio de canais adequados de entrada. Certos raions, por exemplo, são conhecidos por conter bolhas submicroscópicas formadas da coagulação da fibra (40). Estes espaços de bolhas estão completamente envoltos por celulose compacta, não podendo ser enchidos pelo líquido, a menos que seja usado um agente de embebiemento.

O volume de um objeto irregular, tal como as fibras têxteis, é usualmente medido pelo método do deslocamento. O volume do fluido aparente da fibra será maior quando faltar fluido para pe-

netrar em alguns dos espaços vazios da fibra. Consequentemente, a densidade observada é menor do que aquela obtida quando o fluido ocupa completamente todos os espaços vazios dentro da fibra. É bem conhecido que somente parte da celulose na fibra é organizada num retículo cristalino, o restante é de celulose não cristalina localizada nas regiões onde as cadeias podem estar consideravelmente mais separadas do que estão nas regiões cristalinas (99). As regiões de maior densidade são portanto, aquelas compostas de celulose cristalina. A celulose não cristalina estará contida nas regiões de menor densidade nas quais ocorrerão também os espaços vazios. Alguns desses espaços serão grandes, outros bem pequenos, alguns estarão abertos para a atmosfera por meio de pequenos capilares, outros estarão completamente fechados, alguns estarão cheios pelo fluido no qual as fibras estarão imersas, outros permanecerão vazios.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O algodão usado foi fornecido pelo Instituto Agrônomo de Campinas, IAC. Foram utilizadas quatro variedades de algodão: IAC 17; IAC 18; IAC 19; IAC 20.

As amostras de rami utilizadas foram fornecidas pela seção de fibras do IAC, e os fios de raion viscose foram fornecidos pela empresa Fibra S.A.

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DA VARIEDADE IAC 17

A variedade paulista IAC 17 é uma reSeleção da IAC RM3. Apresenta, além de uma maior produtividade (30%), as seguintes vantagens em relação à variedade IAC RM3:

- a) maior capulho,
- b) maior peso de sementes;
- c) maior porcentagem de fibras;
- d) melhor índice maicronaire;
- e) melhor maturidade da fibra;
- f) igual resistência a murcha-de-fusarium;
- g) tolerância a uma incidência média de Ramulose.

A variedade IAC 17 não é recomendada para áreas com alta infestação de nematoides.

2.1.2 CARACTERÍSTICAS DA VARIEDADE IAC 18

A IAC 18 originou-se por cruzamento entre a linhagem IAC 64/343 de Acala 5675 e a linhagem NU-16 doadora de genes de resistência à murcha-angular. Apresenta, além de maior produtividade, as seguintes vantagens em relação a IAC 13-1:

- a) resistência à murcha-de-Fusarium;
- b) maior capulho;
- c) maior porcentagem de fibras;
- d) maior comprimento da fibra;
- e) maior uniformidade do comprimento;
- f) melhor índice micronaire;
- g) maior resistência da fibra;
- h) melhor maturidade;
- i) resistência a mancha angular.

A IAC 18 não é recomendada para áreas com alta incidência da murcha-de-verticillium. Por ser menos tolerante à ramulose, não é recomendada para áreas com alta probabilidade de incidência da doença. As plantas, na sua maioria, apresentam poucos pelos nas hastes. Tem tendência a crescimento exagerado em terras férteis. Em tais casos (altura acima de 2,5m), recomenda-se o uso de hormônio limitador de crescimento, com o que se obtém uma lavoura menos vegetativa e uma redução na ocorrência de carimas. O produto deve ser aplicado no início do florescimento.

2.1.3 CARACTERÍSTICAS DA VARIEDADE IAC 19

A variedade IAC 19 provém da hibridação V.Yucatanense X Tni-hoa X IAC RM3. Apresenta as seguintes vantagens, em relação à IAC 16, além da maior produtividade:

- a) maior capulho;
- b) melhor deiscência;
- c) maior peso das sementes;
- d) maior porcentagem de fibras;
- e) maior comprimento da fibra;
- f) melhor índice maicronaire;
- g) melhor maturidade da fibra;
- f) menor crescimento vegetativo;
- h) melhor resistência à murcha-de-fusarium;
- i) tolerância a nematoides;
- g) tolerância à mancha-angular.

Por ser menos tolerante à ramulose, a IAC 19 não é recomendada para áreas com alta probabilidade de incidência desta doença.

2.1.4 CARACTERÍSTICAS DA VARIEDADE IAC 20

A IAC 20 provém de linhagem IAC 17 - 727, obtida por seleção genealógica a partir da variedade IAC 17, apresentando as seguintes características:

- a) maior capulho em relação às IAC 17 e IAC 18;
- b) maior peso de sementes que a IAC 17;
- c) maior comprimento de fibra que as IAC 17 e IAC 18;
- d) maior uniformidade de comprimento que as IAC 17 e IAC 18;

- e) maicronaire próximo ao da IAC 17 e bem menor que a IAC 18;
- f) maturidade melhor que a IAC 17;
- g) maior resistência de fibra que a IAC 17 e igual à IAC 18;
- h) maior elongação da fibra que as IAC 17 e IAC 18;
- i) resistente à murcha-de-fusarium;
- j) resistente a nematoides;
- k) tolerante à ramulose.

2.1.5 CARACTERÍSTICAS DA FIBRA DE RAMI

No presente trabalho as fibras de rami utilizadas sofreram todo o processo de beneficiamento que divide-se em primário e secundário. O beneficiamento primário, que começa pela extração da fibra, passa pela decorticagem, secagem e batadura, acondicionamento e armazenagem. No beneficiamento secundário a fibra passa por um processo de amaciamento mecânico, que tem por finalidade, diminuir o excesso de tecido lenhoso aderente aos feixes fibrosos; pela degomagem, que consiste na lavagem das fibras para eliminação quase completa das substâncias pécticas ou aglutinantes; pelo alvejamento, que é um tratamento químico sofrido pela fibra deixando-a branca e livre de qualquer impureza; e pela mercerização, que é um tratamento químico utilizado em fibras celulósicas para aumentar o poder de absorção de corantes, melhorar o brilho e a aparência do fio e do tecido, e conforme o tipo de tratamento, melhorar a resistência do produto final.

2.2 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO

1) Aparelho de raio-X, constando de:

- a) Registrador, modelo 69A - PE - 1PH552, série 69A - 11, 645;
- b) Amplificador RC, modelo NA - 11;
- c) Analizador, marca NC - 11;
- d) Rotâmetro linear, marca 2050 - NORELCO;
- e) Scaler/Timer, marca 3060 - NORELCO;
- f) Goniômetro nº DY621, marca Philips holandês.

2) Espectrofotômetro de absorção de infravermelho, modelo A-202, Japan Spectroscopic Co; LTDA (JASCO) 2965 - 5, ISHIKAWA - CHO, HACHIOIJI - City Tokio, Japan.

3) Pastilhador de parafusos marca PEMEM (Indústria Metalúrgica limitada).

4) Pastilhador de prensa, marca Perkin-Elmer.

5) Balança analítica eletrônica, marca Sartorius, modelo 1702MPB

6) Bromo marca Reagen

7) Iodeto de Potássio, KI, marca Carlo Ebra

8) Brometo de Potássio, KBr, para espectroscopia, MERK.

9) Amido solúvel, marca reagentes ECIBRA

10) Tiossulfato de sódio, crist. marca reagentes ECIBRA

11) Etilamina marca Riedel-deHaen

12) Lufibrol KBs - BASF

13) Kieralon B - BASF

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 RAIO - X

Na preparação de amostras para obtenção de espectros de raio-X, foi tentado no início utilizar nitrogênio líquido, achando-se que ele tornaria a amostra quebradiça, mas foi constatado que a amostra aparentemente não sofre nenhuma alteração. Outra tentativa foi pegar um pequeno punhado de fibras e colocá-las numa cubeta, mas imediatamente notou-se que as fibras não ficavam seguras nas cubetas para se poder tirar o raio-X e que também este punhado de fibras não estariam suficientemente homogeneizadas para a obtenção de bons espectros.

O experimento que foi possível para se obter os espectros de raio-X foi o de cortar as amostras com tesoura no comprimento menor ou igual a 1mm. Com as amostras cortadas, preparou-se a cubeta com uma fina camada de silicone, permitindo desta maneira que as fibras ficassem seguras para se poder tirar o raio-X.

As primeiras amostras de raio-X foram feitas com um tubo de foco fino, que dava uma maior intensidade nos gráficos obtidos. O tubo de foco fino foi substituído por um tubo de foco fino "long line" de menor intensidade ocorrendo, com esta troca de tubo, um erro da ordem de centésimos de graus para os desvios. Depois desta troca, pode-se observar uma diminuição na intensidade dos picos, notando-se que, mesmo com esta diminuição, as posições dos picos continuavam em ordem, diminuindo de tamanho proporcionalmente.

Para as análises de raio-X, como foi mencionado anteriormente, utilizamos diferentes variedades de algodão, bem como a fibra

de ramí, que é uma fibra mais cristalina do que o algodão, e fios de viscose, que são fibras de celulose mais amorfas.

Numa tentativa de se obter uma amostra de celulose altamente cristalina e uma amostra altamente amorfa, para servirem como padrões amorfo e cristalino, realizamos o tratamento da celulose com etilamina para obtenção de uma amostra mais amorfa e a hidrólise ácida para obtenção de uma amostra mais cristalina

a) Tratamento da Celulose com Etilamina.

Os tratamentos foram feitos com soluções aquosas de etilamina numa concentração de 70 a 100%, constando o procedimento do seguinte: as amostras de algodão e viscose foram imersas em soluções de diferentes concentrações de etilamina a 0°C sob uma atmosfera de hidrogênio por quatro horas. A maior porção da solução de amina foi então removida do vaso de reação pela pressão do nitrogênio. Então, a amostra foi lavada com quatro porções de 500ml de acetona. A amina restante foi removida por extração num soxlet com acetona por dez horas, após o que foi colocada para secar à temperatura ambiente por quatro horas.

c) Hidrólise Ácida

Para a obtenção do padrão cristalino foi feita hidrólise ácida utilizando ácido clorídrico (HCl) 1N. As amostras colocadas no erlenmeyer com a solução de HCl ficaram num banho à temperatura de 60°C por 24 horas, sendo depois removidas, sofrendo uma lavagem com água destilada e depois foram postas para secar à temperatura ambiente.

2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO

Na preparação da amostra para análise de infravermelho foi usada a técnica de disco de KBr (68), com algumas modificações. O'Connor mostrou que tais discos são fáceis e rápidos de serem preparados, podendo ser obtido um espectro satisfatório sem que ocorra uma excessiva trituração da amostra.

A amostra foi cortada com uma tesoura num comprimento menor ou igual a 1mm. Em seguida, foi pesado 1,5mg da amostra e 100mg de KBr misturado e prensando essa mistura no pastilhador, obtendo-se desta maneira pastilhas da mistura que foram colocadas no aparelho de infravermelho para medir o espectro.

2.3.3 SORÇÃO DE BROMO

O procedimento inicial utilizado para os experimentos de sorção foi o de Lewin (49), com algumas adaptações, que constava do seguinte: uma quantidade calculada de solução aquosa de bromo foi adicionado a um erlenmeyer contendo uma quantidade calculada de fibra, fechando-se o frasco com graxa de silicone e teflon. As fibras, antes de serem colocadas em contato com a solução de bromo, foram lavadas com uma solução aquosa de lufibrol KBs e Kieralon B, que transformam as substâncias acompanhantes (impurezas) das amostras em produtos solúveis, facilitando assim a extração das mesmas aumentando desta maneira a capacidade hidrofílica (reumectação) da amostra.

Depois de tentar por várias vezes o método de titulação utilizado por Lewin (49), constatamos que neste método a titulação não era adequada por não dar um ponto de viragem constante. A cõr

nesta titulação aparece e desaparece dando uma falsa viragem com uma maior probabilidade de erro. Decidimos, então, usar o seguinte método: depois de expor a amostra por um tempo predeterminado, à solução de bromo, dividimos igualmente duas quantidades da solução, sendo que uma era com amostra e a outra sem amostra. Colocamos nas duas soluções iodeto de potássio, KI, e titulamos logo em seguida com tiossulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, utilizando amido como indicador. O tiossulfato é colocado na solução de bromo com iodeto até a cor ficar de um amarelo cor de palha, quando então é colocado o amido, que imediatamente transforma a solução numa cor escura. O $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ continua a ser adicionado até a viragem, que ocorre quando a solução torna-se transparente.

Neste método, todos os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando 2g de algodão para 200ml de solução à temperatura de mais ou menos 25°C e tempo de sorção de 2 a 3 horas.

Na sorção, as concentrações de bromo são expressas em mmoles/l na solução, C_f , e em mmoles/Kg na fibra, C_B . Se C_0 é a concentração de bromo na parte da solução sem a fibra (branco), e C_2 é a concentração de bromo na parte da solução contendo a fibra, então C_B é a concentração de bromo na fibra e é calculada pela equação:

$$C_B = 1/2.(C_2 - C_f).100 \text{ mmoles/Kg} \quad (2.1)$$

Para o cálculo dos resultados utilizou-se, como Lewin (49), as isotermas de adsorção de Langmuir, facilitando desta forma, o cálculo da acessibilidade da celulose como segue:

$$C_B = K.C_f.(C_{B(s)} - C_B) \quad (2.2)$$

onde C_B = concentração de bromo em moles por quilograma de celulose (número de sítios ocupados).

$C_{B(s)}$ = concentração de saturação de bromo em moles/Kg (quando todos os sítios da celulose são ocupados).

$C_{B(s)} - C_B$ = número de sítios desocupados.

$$C_B = \frac{K \cdot C_{B(s)} \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (2.3)$$

ou

$$\frac{1}{C_B} = \frac{1}{K \cdot C_{B(s)} \cdot C_f} + \frac{1}{C_{B(s)}} \quad (2.4)$$

Todas as concentrações se referem ao estado de equilíbrio.

Se $m = 1000/162 = 6,17$ é o número de mole de AGUs, anidrogucose, por quilo de celulose e $C_{B(s)}$ é a concentração de saturação de bromo na celulose (número de moles de bromo sorvido por quilo de celulose). No processo de sorção do bromo, considera-se que cada molécula de bromo (Br_2) é sorvido por uma molécula de AGU. Nem todas as moléculas de AGU são acessíveis ao bromo, e portanto a saturação é atingida sem que a totalidade das moléculas de AGU estejam adsorvidas. A fração de moléculas de AGU, que são adsorvidas pelo bromo, é denominada acessibilidade.

$$\text{Acessibilidade} = \frac{\text{número de moles de bromo adsorvido / quilograma de celulose}}{\text{número de moles de AGU / quilograma de celulose}}$$

onde $C_{B(s)}$ pode ser considerado também como a concentração de saturação de bromo.

Em termos de porcentagem, a acessibilidade "A" pode ser expressa da seguinte forma:

$$A = 100 \cdot \frac{C_{B(s)}}{m} \quad (2.5)$$

O número de moles de AGU correspondente a um mol de bromo (n), pode ser expresso da seguinte forma:

$$n = \frac{m}{C_{B(s)}} \quad (2.6)$$

e $1/n$ é a fração de AGU disponível para a adsorção, ou seja fração de AGU acessível ao bromo. Portanto, a acessibilidade pode ser expressa por:

$$A = \frac{100}{n} \quad (2.7)$$

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS

3. RESULTADOS

3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

As especificações de três variedades de algodões, IAC 17, IAC 19, IAC 20, com dez amostras de cada uma, retiradas de dez localidades diferentes, e suas propriedades físicas e mecânicas são mostradas na tabela 3.1. As análises das propriedades físicas foram feitas no Instituto Agrônomo de Campinas - IAC na seção de tecnologia de fibras. Estas amostras foram utilizadas para fazer uma caracterização morfológica das variedades de algodão no país.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e mecânicas das variedades IAC 17, IAC 19 e IAC 20

Localidade	Variedade	Comp. 50% %	Comp. 2,5% %	Matu-rida- de %	Mi-cro- cro- naire índic	Pres-sley 1/8" g/tex	Resi. Intr. g/tex	Este-lôme- tro 1/8"	Elon-ga- ção %
01-C.E. CAMPINA	IAC 17	11,7	26,1	57,4	5,1	21,1	21,8	16,8	6,9
	IAC 19	12,3	27,5	58,7	5,1	22,6	22,4	17,2	7,5
	IAC 20	12,2	26,5	59,8	5,3	22,4	23,4	17,7	8,3
03-E.E. TATUI	IAC 17	12,5	28,0	61,4	5,3	21,4	21,4	16,8	8,9
	IAC 19	12,5	27,4	59,9	5,1	22,1	22,2	17,1	8,7
	IAC 20	12,8	28,0	61,0	5,2	21,9	21,9	17,2	9,1
05-E.E. PINDO- RAMA	IAC 17	12,6	27,5	65,0	4,8	21,4	22,7	17,0	7,0
	IAC 19	12,8	28,2	63,9	4,8	22,7	23,1	17,5	6,3
	IAC 20	12,9	27,9	63,2	4,8	22,3	22,7	18,1	7,1
08-E.E. MOCOCA	IAC 17	12,2	26,9	57,8	4,2	20,9	20,8	17,1	7,1
	IAC 19	12,7	27,6	58,7	4,5	22,4	22,0	17,3	7,4
	IAC 20	12,4	27,1	57,8	4,5	21,7	21,6	18,0	7,5

continua.

Loca- lida- de	Va- rieda- de	Comp. 50%	Comp. 2,5%	Matu- rida- de	Mi- cro- naire	Pres- sley 1/8"	Resi. Intr. g/tex	Este- lôme- tro 1/8"	Elon- ga- ção
		%	%	%	índic	g/tex	g/tex	1/8"	%
12-BER-	IAC 17	11,5	24,7	59,5	5,3	19,9	22,0	16,8	8,2
NARDINO	IAC 19	11,7	25,0	61,7	5,4	20,8	23,2	17,1	8,4
CAMPOS	IAC 20	12,0	25,2	64,2	5,5	20,4	23,2	17,3	9,2
	IAC 17	11,3	26,4	42,0	4,3	21,4	18,2	16,6	6,8
13-TA-	IAC 19	11,7	27,2	49,8	4,4	22,3	20,2	17,1	6,9
CIBA	IAC 20	11,9	27,2	45,8	4,2	22,4	19,4	17,7	7,0
	IAC 17	11,1	26,0	49,6	4,7	22,0	20,7	17,7	7,4
19-BI-	IAC 19	12,1	27,7	53,8	4,8	23,5	21,8	17,6	7,5
RIGUI	IAC 20	11,8	27,1	54,2	4,8	22,7	21,6	17,8	8,4
	IAC 17	12,2	26,4	65,0	5,2	21,4	23,6	18,4	6,7
20-CAS-	IAC 19	12,9	27,6	66,4	5,2	23,1	24,7	18,5	6,5
TILHO	IAC 20	12,8	27,2	65,3	5,2	22,6	24,2	19,0	7,4
	IAC 17	11,6	26,4	59,0	4,7	19,8	20,4	15,5	8,2
22-URÂ-	IAC 19	12,1	27,5	62,4	4,8	21,5	22,9	16,4	8,5
NIA	IAC 20	12,5	27,6	64,7	4,9	21,1	22,2	17,3	9,2
	IAC 17	11,0	26,3	49,7	4,5	22,0	20,5	16,7	7,2
25-ITU-	IAC 19	12,1	28,0	51,6	4,7	23,8	21,3	18,5	7,5
VERAVA.	IAC 20	11,9	27,2	49,2	4,8	23,3	20,8	18,6	8,4
-MAEDA									
	IAC 17	11,77	26,47	56,64	4,81	21,13	21,21	16,94	7,44
MÉDIA	IAC 19	12,29	27,37	58,69	4,88	22,48	22,38	17,43	7,52
GERAL	IAC 20	12,32	27,10	58,52	4,92	22,08	22,10	17,87	8,16

3.2 CRISTALINIDADE

As análises de cristalinidade foram feitas por difração de raio-X e espectroscopia de infravermelho.

As figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, mostram exemplos típicos de difração de raio-X das amostras de ramí, viscose, IAC 17, IAC 19 e IAC 20; e as figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, de espectroscopia de infravermelho, obtidos neste trabalho.

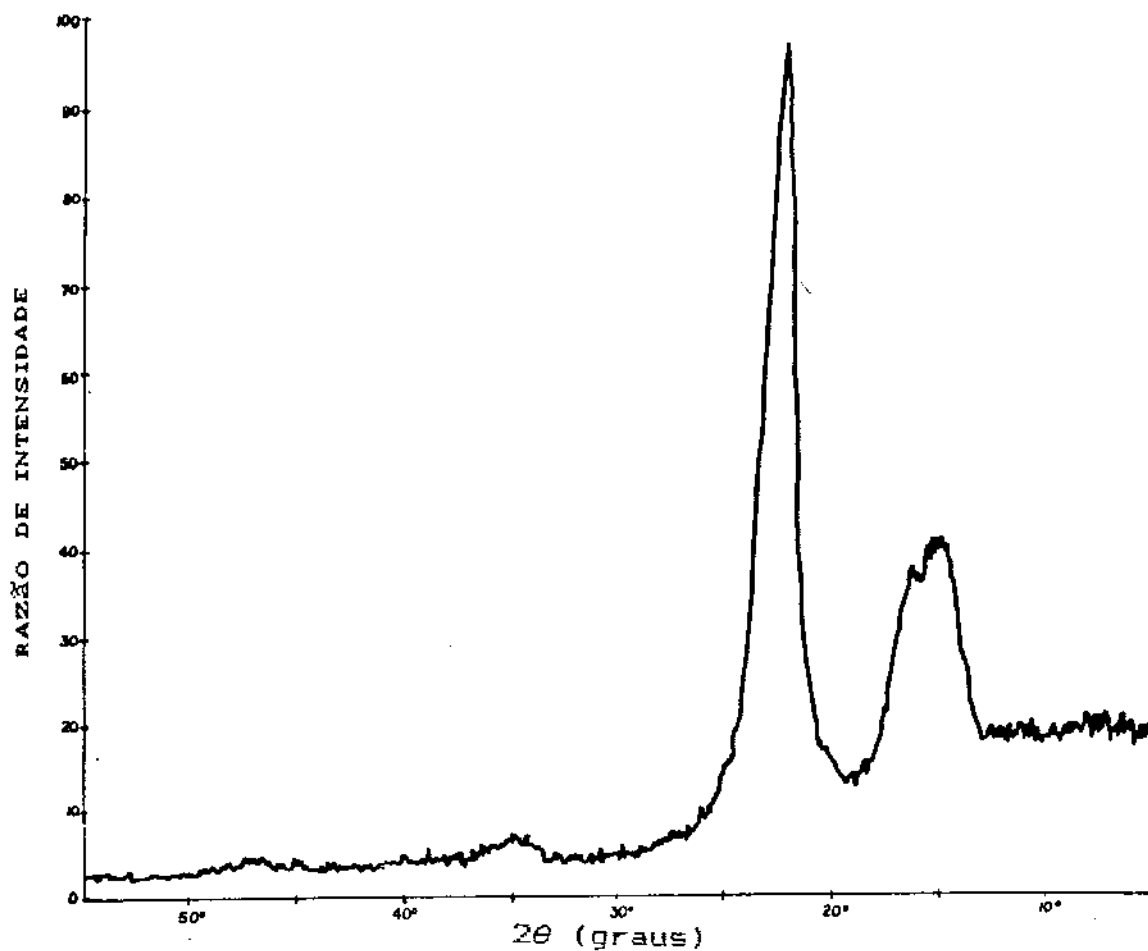


Figura 3.1 - Difratometria de raio-X da amostra de Rami.

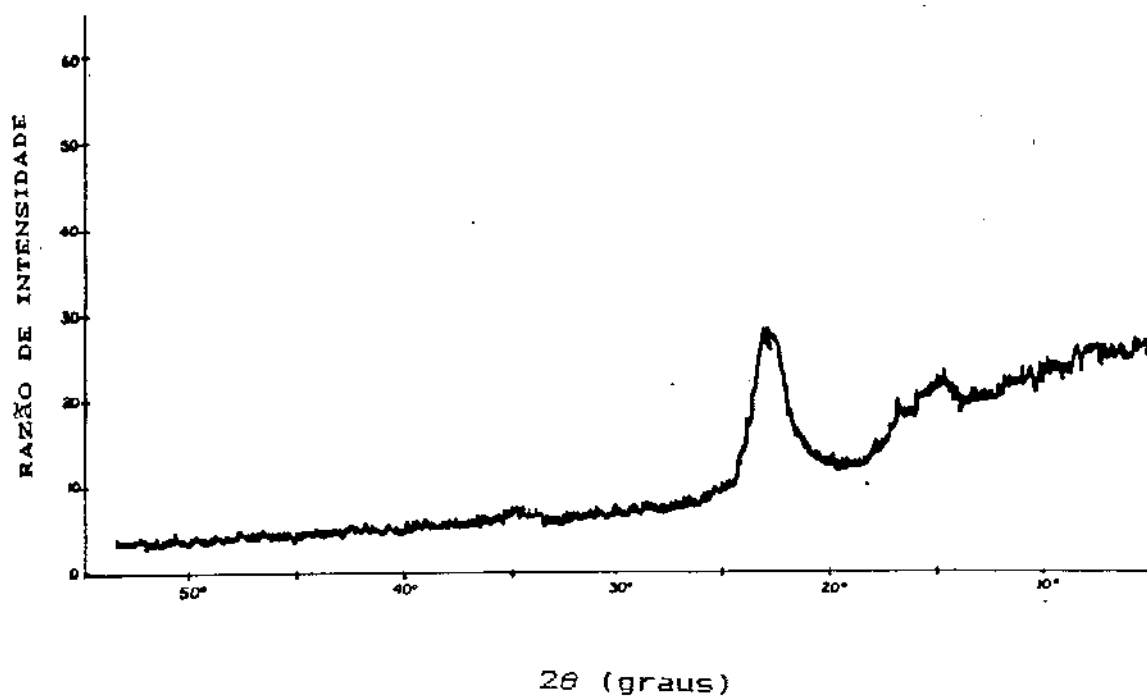


Figura 3.2 - Difratometria de raio-X da variedade IAC 17

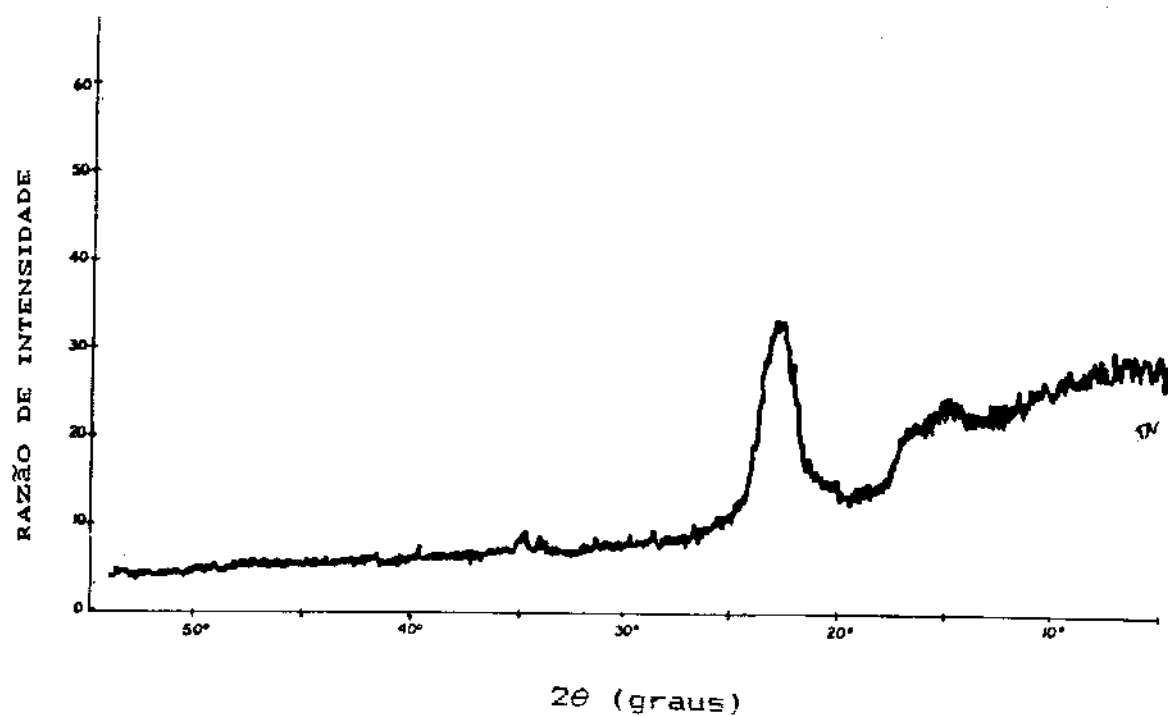


Figura 3.3 - Difratometria de raio-X da variedade IAC 19.

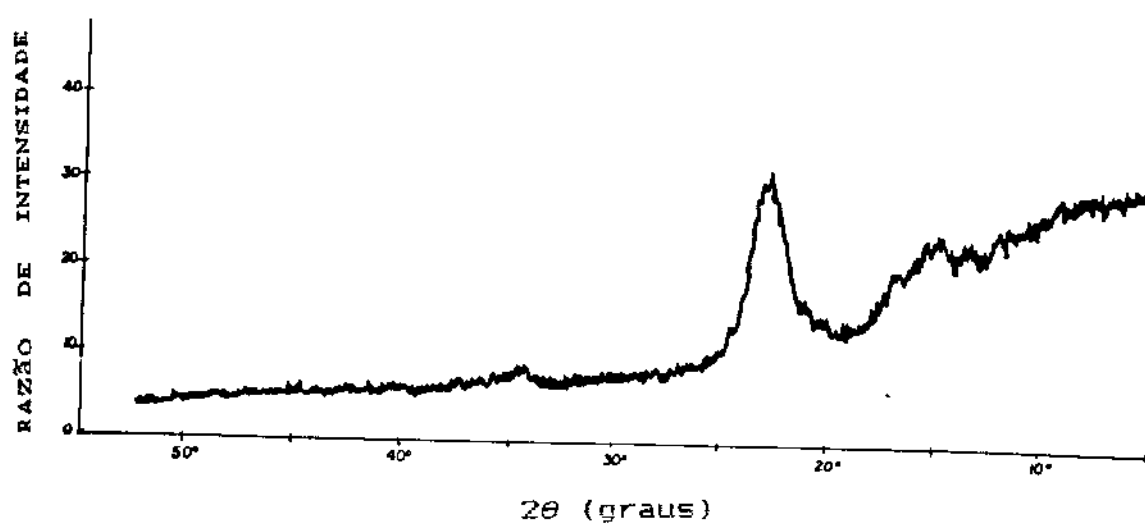


Figura 3.4 - Difratometria de raio-X da variedade IAC 20.

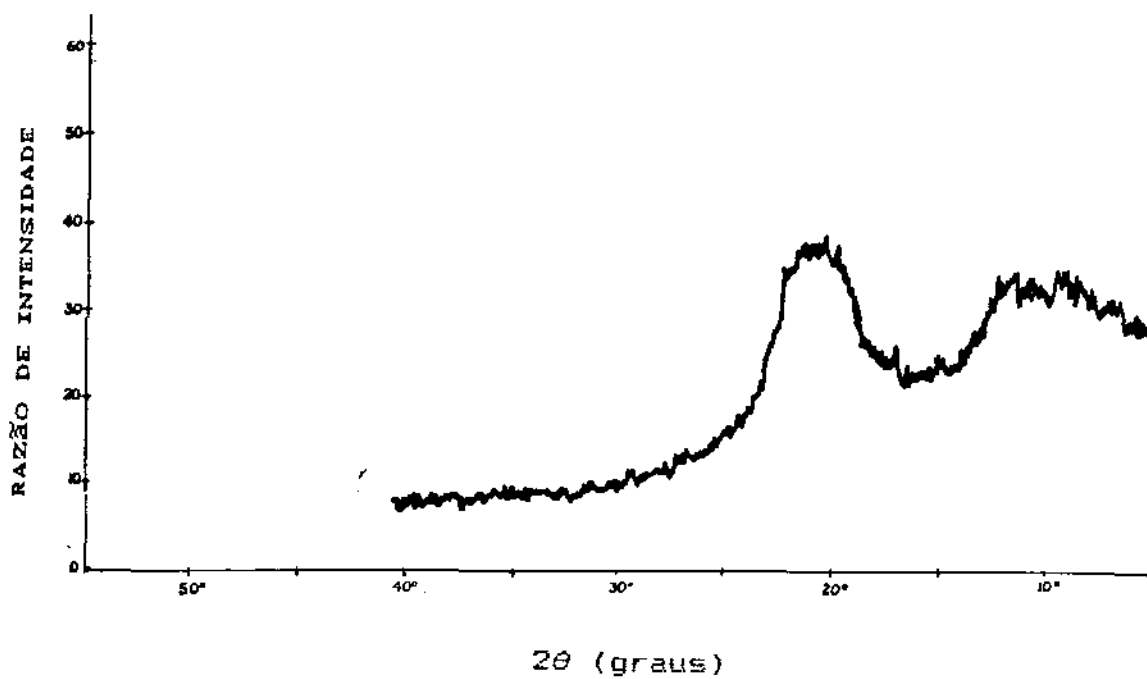


Figura 3.5 - Difratometria de raio-X da amostra de viscose.

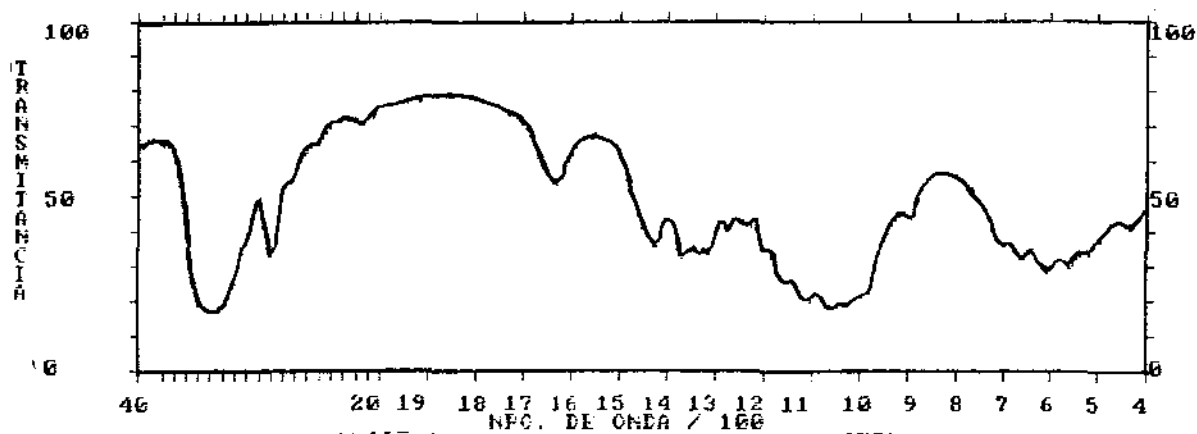


Figura 3.6 - Espectroscopia de infravermelho da amostra de Rami.

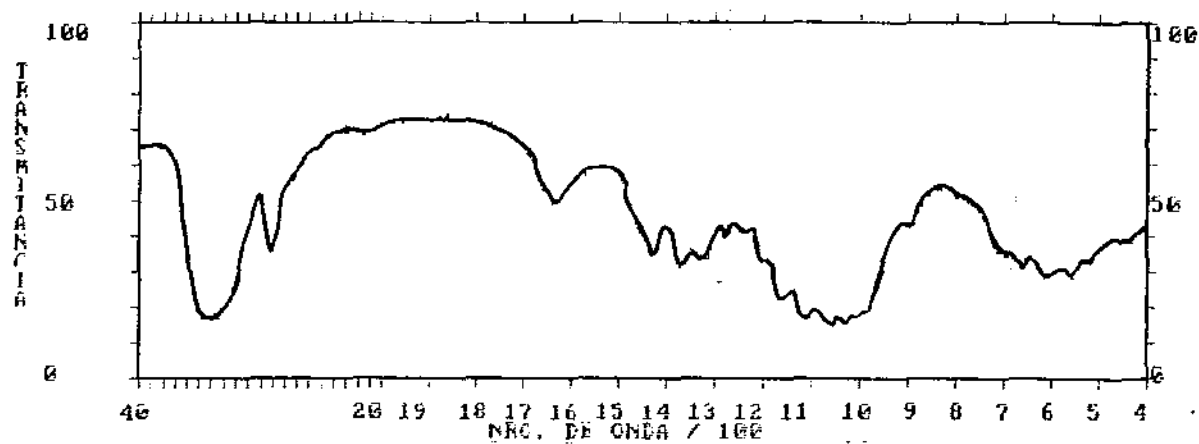


Figura 3.7 - Espectroscopia de infravermelho da variedade IAC 17.

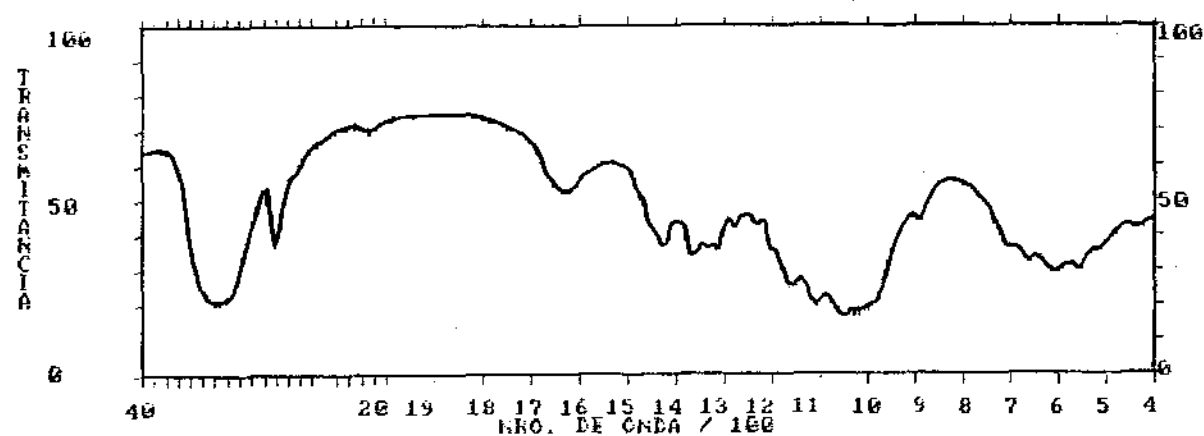


Figura 3.8 - Espectroscopia de infravermelho da variedade IAC 19.

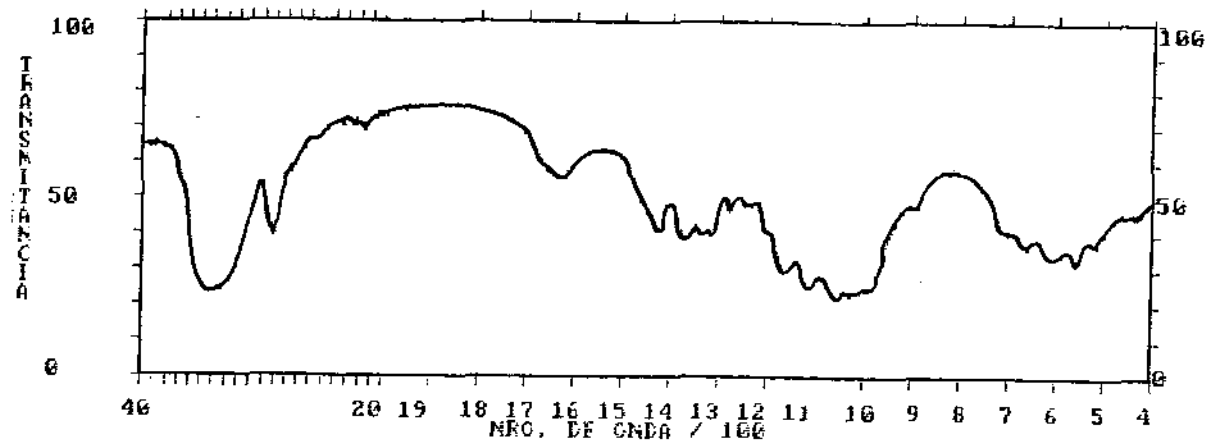


Figura 3.9 - Espectroscopia de infravermelho da variedade IAC 20.

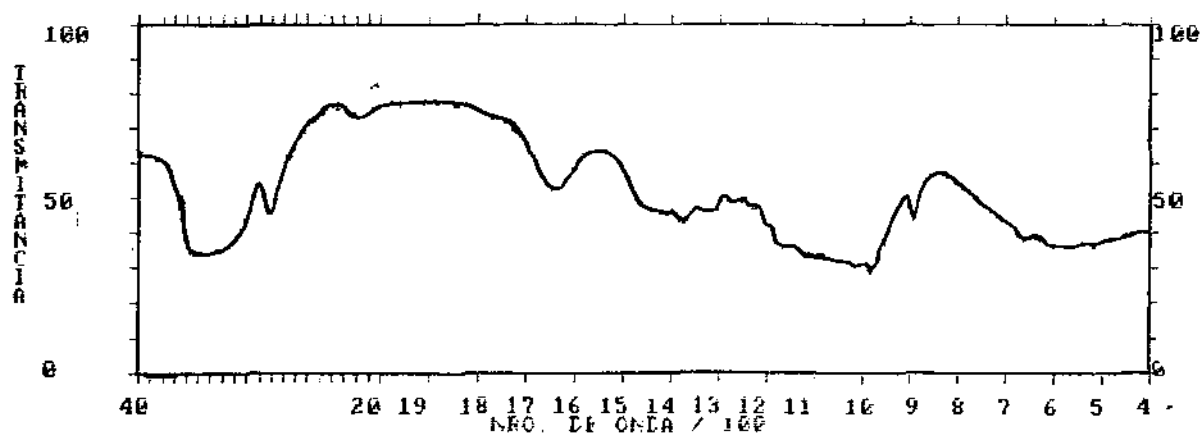


Figura 3.10 - Espectroscopia de infravermelho da amostra de Vis-cose

Na tabela 3.2 estão os resultados do índice de cristalinidade que foram obtidos pela difração de raio-X.

Tabela 3.2 - índice de cristalinidade obtido por difração de raio-X

Localidade	Amostra	Medidas de difratometria de raioX (2 θ)		índice de cristalinidade (%)
		I ₀₀₂	I _{am}	
01-C.E. CAMPINAS	IAC 17	22,8 ^o	19,4	66,07
03-E.E.TATUI	IAC 17	23 ^o	19,4 ^o	58,97
05-E.E. PINDORAMA	IAC 17	23 ^o	19,5 ^o	59,38
08-E.E.MOCOCA	IAC 17	22,8 ^o	19,5 ^o	55,38
12-BERNARDINO DE CAMPOS	IAC 17	23 ^o	19,7 ^o	53,85
13-TACIBA	IAC 17	22,9 ^o	19 ^o	73,01
19-BIRIGUI	IAC 17	23,2 ^o	19,6 ^o	61,71
20-CASTILHO	IAC 17	23 ^o	19,5 ^o	56,78
22-URÂNIA	IAC 17	23,2 ^o	19,4 ^o	60,32
25-ITUVERAVA- MAEDA	IAC 17	23,2 ^o	19,6 ^o	64,41
MISTURA TRATA- DO C/ HCl	IAC 17	22,7 ^o	19,5 ^o	65,40
MISTURA TRATA- DO C/ HCl	IAC 17	23 ^o	19,2 ^o	65,97
MISTURA TRATA- DA C/ HCl	IAC 17	22,9 ^o	19,4 ^o	66,14
01-C.E. CAMPINAS	IAC 19	23,2 ^o	19,7 ^o	61,17
03-E.E.TATUI	IAC 19	22,8 ^o	19,5 ^o	63,69
05-E.E. PINDORAMA	IAC 19	23,4 ^o	19,5 ^o	63,35
08-E.E.MOCOCA	IAC 19	23 ^o	19,4 ^o	62,75
12-BERNARDINO DE CAMPOS	IAC 19	23 ^o	19,4 ^o	59,76
13-TACIBA	IAC 19	23 ^o	19,4 ^o	63,82
19-BIRIGUI	IAC 19	23 ^o	19,2 ^o	59,02
20-CASTILHO	IAC 19	23 ^o	19,4 ^o	60,72
22-URÂNIA	IAC 19	23 ^o	19,4 ^o	65,52
25-ITUVERAVA MAEDA	IAC 19	23 ^o	19,4 ^o	60,85
MISTURA TRATA- DA C/ HCl	IAC 19	23 ^o	19,5 ^o	65,56
MISTURA TRATA- DA C/ HCl	IAC 19	22,9 ^o	19,3 ^o	66,85

continua.

Localidade	Amostra	Medidas de difratometria de raioX (20)		índice de cristalinidade (%)
		I ₀₀₂	I _{am}	
MISTURA TRATADA C/ HCl	IAC 19	23°	19,5°	68,91
MISTURA TRATADA C/ ETILAMINA 90%	IAC 19	22,8°	19,4°	55,17
MISTURA TRATADA C/ ETILAMINA 80%	IAC 19	22,8°	19,2°	60,00
MISTURA TRATADA C/ ETILAMINA 70%	IAC 19	22,8°	19,1°	51,10
01-C.E. CAMPINAS	IAC 20	22,8°	19,1°	53,34
03-E.E. TATUI	IAC 20	22,9°	19,4°	65,80
05-E.E. PINDORAMA	IAC 20	22,8°	19,8°	57,06
08-E.E. MOCOCA	IAC 20	22,8°	19,6°	59,15
12-BERNARDINO DE CAMPOS	IAC 20	23°	19,5°	54,51
13-TACIBA	IAC 20	22,8°	19,5°	60,00
19-BIRIGUI	IAC 20	23°	19,2°	62,02
20-CASTILHO	IAC 20	23,2°	19,6°	58,54
22-URÂNIA	IAC 20	23°	19,9°	57,72
25-ITUVERAVA MAEDA	IAC 20	22,8°	19,5°	57,75
MISTURA TRATADA C/ HCl	IAC 20	22,8°	19,3°	63,13
MISTURA TRATADA C/ HCl	IAC 20	22,8°	19,4°	66,50
MISTURA TRATADA C/ HCl	IAC 20	21°	18,5°	69,59
MISTURA TRATADA C/ ETILAMINA 90%	IAC 20	22,8°	19,3°	56,89
MISTURA TRATADA C/ ETILAMINA 80%	IAC 20	22,8°	19,7°	51,74
MISTURA TRATADA C/ ETILAMINA 70%	IAC 20	22,8°	18,5°	59,55
	RAMI	23°	19,5°	62,32
	RAMI	23,4°	19,5°	62,89
	RAMI	22,8°	19,4°	64,51
	RAMI	23,1°	19,5°	65,10
	RAMI	22,8°	19,4°	67,21
	RAMI	23°	19,5°	67,66
	RAMI	23°	19,5°	68,64
	RAMI	23°	19,6°	68,83
	RAMI	23°	19,4°	69,33

continua.

Localidade	Amostra	Medidas de difratometria índice de cristalinidade		
		de raioX (20)	(%)	
		I ₀₀₂	I _{am}	
	RAMI	22,8°	19,5°	71,15
	RAMI	23,2°	19,5°	71,19
	RAMI	23°	19,5°	72,48
	RAMI	23°	19,4°	73,68
TRATADO C/ HCl	RAMI	22,8°	19,5°	74,71
TRATADO C/ HCl	RAMI	23°	19,3°	75,58
TRATADO C/ HCl	RAMI	23°	19,5°	80,45
TRATADO C/ HCl	RAMI	23,8°	19,5°	80,75
TRATADO C/ HCl	RAMI	22,8°	19°	87,15
	VISCOSE	21,3°	17,8°	17,10
	VISCOSE	21,3°	17,3°	21,25
	VISCOSE	21°	17,5°	25,37
	VISCOSE	21°	16,7°	27,45
	VISCOSE	21°	17°	28,09
	VISCOSE	21°	16,8°	28,46
	VISCOSE	21°	16°	28,73
TRATADO C/ ETILAMINA 100%	VISCOSE	21°	17°	28,31
TRATADO C/ ETILAMINA 90%	VISCOSE	21°	16,9°	29,91
TRATADO C/ ETILAMINA 80%	VISCOSE	21°	17,5°	27,18
TRATADO C/ ETILAMINA 70%	VISCOSE	20,8	17,3°	28,63

Na tabela 3.3 estão os resultados das medidas do índice de cristalinidade obtido a partir de análises de espectroscopia de infravermelho.

Tabela 3.3 - índice de cristalinidade obtido por infravermelho

Localidade	variedade	índice de cristalinidade por infravermelho ($\text{abs}_{1372\text{cm}^{-1}}/\text{abs}_{2900\text{cm}^{-1}}$)
01-C.E.CAMPINAS	IAC 17	0,6535
03-E.E.TATUI	IAC 17	0,6501
05-E.E. PINDORAMA	IAC 17	0,6294
08-E.E.MOCOCA	IAC 17	0,6931
12-BERNARDINO DE CAMPOS	IAC 17	0,6354
13-TACIBA	IAC 17	0,6237
19-BIRIGUI	IAC 17	0,6073

continua.

Localidade	variedade	índice de cristalinidade por infra-vermelho ($\text{abs}_{1372\text{cm}^{-1}}/\text{abs}_{2900\text{cm}^{-1}}$)
20-CASTILHO	IAC 17	0,7133
22-URÂNIA	IAC 17	0,6395
25-ITUVERAVA		
MAEDA	IAC 17	0,6125
01-E.E.CAMPINAS	IAC 19	0,7105
03-E.E.TATUI	IAC 19	0,6550
05-E.E.		
PINDORAMA	IAC 19	0,6543
08-E.E.MOCOCA	IAC 19	0,6661
12-BERNARDINO		
DE CAMPOS	IAC 19	0,6734
13-TACIBA	IAC 19	0,6460
19-BIRIGUI	IAC 19	0,6320
20-CASTILHO	IAC 19	0,6990
22-URÂNIA	IAC 19	0,6570
25-ITUVERAVA		
MAEDA	IAC 19	0,6462
01-E.E.CAMPINAS	IAC 20	0,6967
03-E.E.TATUI	IAC 20	0,6431
05-E.E.		
PINDORAMA	IAC 20	0,6618
08-E.E.MOCOCA	IAC 20	0,6563
12-BERNARDINO		
DE CAMPOS	IAC 20	0,7031
13-TACIBA	IAC 20	0,6997
19-BIRIGUI	IAC 20	0,7102
20-CASTILHO	IAC 20	0,6539
22-URÂNIA	IAC 20	0,6856
25-ITUVERAVA		
MAEDA	IAC 20	0,6694
	RAMI	0,5960
	RAMI	0,6043
	RAMI	0,6052
	RAMI	0,6075
	RAMI	0,6192
	RAMI	0,6228
	RAMI	0,6230
	RAMI	0,6290
	RAMI	0,6395
	RAMI	0,6470
	RAMI	0,6540
	RAMI	0,6601
	RAMI	0,6723
	VISCOSE	0,3383
	VISCOSE	0,3505
	VISCOSE	0,3552
	VISCOSE	0,3731
	VISCOSE	0,3757
	VISCOSE	0,3875
	VISCOSE	0,3957

3.3 DADOS DE ASCESSIBILIDADE

As tabelas 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, mostram os resultados do equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações.

TABELA 3.4 - Equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações nas fibras de IAC 20.

Localidade	Co (mmol/l)	Cf (mmol/l)	Cb (mmol/l)
01-CAMPINAS	3.05	1.98	28.43
05-E.E.PINDORAMA	7.02	5.36	72.03
01-CAMPINAS	7.55	5.86	70.72
12-BERN.CAMPOS	10.76	8.61	88.69
13-TACIBA	11.16	9.03	92.82
25-ITUVERAVA-MAEDA	11.23	8.90	98.85
12-BERN.CAMPOS	11.77	9.38	108.04
01-CAMPINAS	11.92	9.54	113.49
05-E.E.PINDORAMA	11.94	10.14	86.45
01-CAMPINAS	12.16	9.94	101.56
05-E.E.PINDORAMA	12.17	6.59	51.54
01-CAMPINAS	12.22	9.64	118.42
25-ITUVERAVA-MAEDA	12.24	9.64	114.18
08-E.E.MOCOCA	12.35	10.27	101.41
22-URÂNIA	12.88	11.11	86.45
03-E.E.TATUI	13.02	10.26	133.88
13-TACIBA	13.27	10.85	101.92
05-E.E.PINDORAMA	13.57	9.41	99.75
19-BIRIGUI	13.82	11.29	125.78
13-TACIBA	14.43	11.25	149.24
25-ITUVERAVA-MAEDA	15.08	11.94	147.96
19-BIRIGUI	15.45	12.45	138.85
25-ITUVERAVA-MAEDA	15.73	12.54	153.39
03-E.E.TATUI	16.00	12.67	163.63
25-ITUVERAVA-MAEDA	16.13	12.86	154.40
13-TACIBA	17.29	15.03	101.92
01-CAMPINAS	18.73	14.91	179.69
03-E.E.TATUI	20.60	16.51	194.86
01-CAMPINAS	24.97	20.00	233.48
20-CASTILHO	25.29	21.53	179.89
05-E.E.PINDORAMA	25.64	23.04	119.70
20-CASTILHO	26.49	21.68	227.59
20-CASTILHO	32.72	29.58	142.99

TABELA 3.5 - Equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações nas fibras de IAC 19.

Localidade	Co (mmol/l)	Cf (mmol/l)	Cb (mmol/l)
05-E.E.PINDORAMA	8.48	6.61	79.11
20-CASTILHO	9.05	7.44	78.73
01-CAMPINAS	9.59	7.31	86.98
05-E.E.PINDORAMA	11.16	9.26	71.77
08-E.E.MOCOCA	11.17	9.74	69.83
08-E.E.MOCOCA	11.21	9.53	73.03
05-E.E.PINDORAMA	11.48	9.33	102.27
19-BIRIGUI	11.78	10.03	82.50
13-TACIBA	12.27	9.72	120.12
13-TACIBA	12.67	10.77	87.36
19-BIRIGUI	13.21	10.70	115.00
19-BIRIGUI	13.27	10.90	110.00
08-E.E.MOCOCA	13.34	11.59	77.79
03-E.E.TATUI	13.39	10.61	124.45
13-TACIBA	13.43	11.47	89.18
12-BERN.CAMPOS	13.71	10.61	108.04
20-CASTILHO	13.90	11.69	102.18
05-E.E.PINDORAMA	13.92	11.11	129.84
13-TACIBA	14.14	11.73	94.25
19-BIRIGUI	14.61	11.80	110.00
01-CAMPINAS	14.81	11.28	125.14
19-BIRIGUI	14.90	12.63	103.32
12-BERN.CAMPOS	14.93	12.25	127.39
03-E.E.TATUI	15.39	12.31	131.00
05-E.E.PINDORAMA	15.89	12.71	144.63
20-CASTILHO	16.31	12.96	120.60
05-E.E.PINDORAMA	16.97	13.71	154.31
05-E.E.PINDORAMA	18.05	14.68	154.31
03-E.E.TATUI	18.08	14.77	155.73
03-E.E.TATUI	18.34	14.38	173.57
20-CASTILHO	18.39	15.38	135.68
12-BERN.CAMPOS	19.10	16.71	161.25
25-ITUVERAVA-MAEDA	19.78	15.66	167.91
25-ITUVERAVA-MAEDA	19.78	15.76	169.57
03-E.E.TATUI	19.91	15.46	214.52
05-E.E.PINDORAMA	21.21	17.58	177.63
05-E.E.PINDORAMA	21.68	17.29	212.03
22-URÂNIA	22.61	18.89	177.55
13-TACIBA	24.90	21.29	172.25
03-E.E.TATUI	29.02	23.45	216.15
25-ITUVERAVA-MAEDA	35.50	28.98	320.95
25-ITUVERAVA-MAEDA	41.88	36.72	245.28
20-CASTILHO	46.89	41.42	236.78

TABELA 3.6 - Equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações nas fibras de IAC 17.

Localidade	Co (mmol/l)	Cf (mmol/l)	Cb (mmol/l)
03-E.E. TATUI	10.43	8.81	72.39
03-E.E. TATUI	12.35	10.32	93.34
12-BERN. CAMPOS	12.82	12.03	33.86
08-E.E. MOCOCA	12.92	11.37	76.48
19-BIRIGUI	13.05	10.03	143.55
22-URANIA	13.79	11.66	97.11
08-E.E. MOCOCA	13.25	11.47	74.81
08-E.E. MOCOCA	14.23	12.97	56.52
19-BIRIGUI	14.53	13.87	28.26
19-BIRIGUI	14.57	12.14	110.55
25-ITUVERAVA-MAEDA	14.88	11.79	146.57
22-URANIA	14.96	14.04	35.18
19-BIRIGUI	15.13	13.89	54.45
19-BIRIGUI	15.25	12.34	134.67
12-BERN. CAMPOS	15.45	13.35	96.75
25-ITUVERAVA-MAEDA	15.58	12.33	161.64
12-BERN. CAMPOS	16.04	13.45	128.71
03-E.E. TATUI	16.18	13.31	132.64
25-ITUVERAVA-MAEDA	16.72	13.91	132.82
20-CASTILHO	17.00	13.59	153.73
25-ITUVERAVA-MAEDA	17.28	13.89	149.12
03-E.E. TATUI	17.64	14.51	145.74
20-CASTILHO	18.36	14.55	178.75
05-E.E. PINDORAMA	18.37	14.55	181.49
13-TACIBA	18.57	14.82	128.38
13-TACIBA	18.74	14.37	149.50
13-TACIBA	18.79	14.43	204.80
22-URANIA	19.06	14.67	216.08
13-TACIBA	19.83	15.08	217.75
20-CASTILHO	20.48	16.45	189.48
13-TACIBA	21.32	18.07	63.38
20-CASTILHO	21.99	17.73	203.78
05-E.E. PINDORAMA	22.98	18.09	235.03
05-E.E. PINDORAMA	23.29	22.19	53.55
19-BIRIGUI	23.81	18.45	256.03
05-E.E. PINDORAMA	24.42	20.91	16.60
20-CASTILHO	27.60	23.74	164.45
05-E.E. PINDORAMA	45.92	38.52	344.49

TABELA 3.7 - Equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações nas fibras de rami.

Amostra	Co (mmol/l)	Cf (mmol/l)	Cb (mmol/l)
RAMI	8.99	7.76	59.40
	13.79	11.22	127.39
	13.86	11.88	67.65
	15.31	12.89	111.52
	16.52	14.12	94.74
	16.59	14.32	107.95
	17.16	14.65	92.40
	17.50	15.18	108.04
	18.89	14.32	119.00
	19.04	16.84	94.50
	19.67	16.28	157.50
	21.70	17.49	202.95

TABELA 3.8 - equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações nas fibras de viscose.

Amostra	Co (mmol/l)	Cf (mmol/l)	Cb (mmol/l)
VISCOSE	3.59	2.56	24.85
	4.63	3.37	24.85
	5.01	3.59	33.73
	5.08	3.53	35.25
	5.30	3.75	31.25
	6.03	4.55	65.21
	6.50	5.40	53.25
	7.20	4.94	42.30
	9.83	6.04	172.18
	13.08	10.86	98.70
	14.89	13.35	74.07
	15.82	13.23	114.40
	16.07	13.51	98.00
	16.50	13.98	100.38
	19.70	16.60	151.80
	21.33	18.66	124.25
	22.96	19.27	151.41
	25.09	21.02	193.45
	25.52	21.91	176.75
	26.94	22.56	201.99

As figuras 3.11 a 3.15 mostram os gráficos de acessibilidade de bromo nas amostras de IAC 20, IAC 19, IAC 17, Ram1 e Viscose.

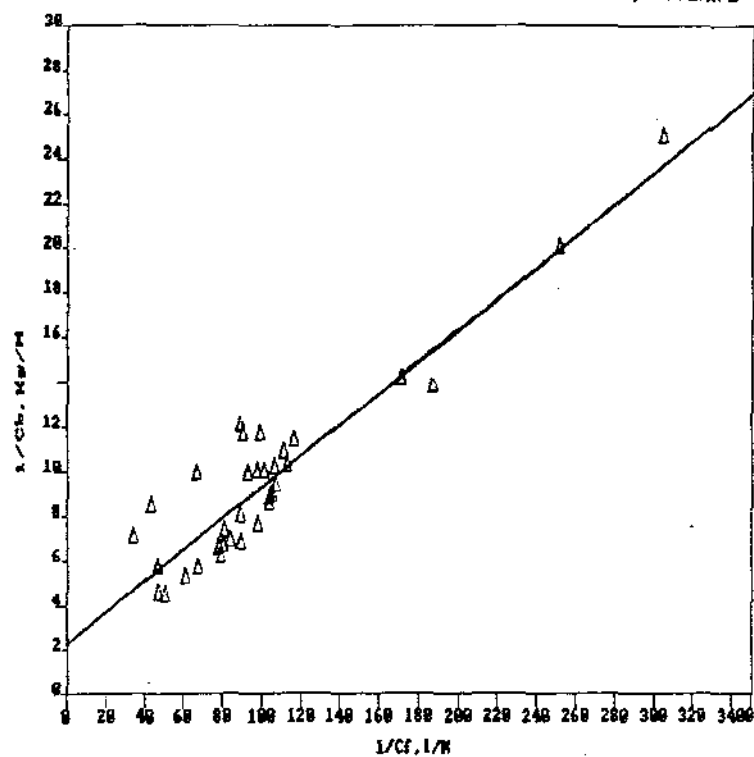


Figura 3.11 - Isoterma de Langmuir para sorção de bromo na amostra de IAC 20.

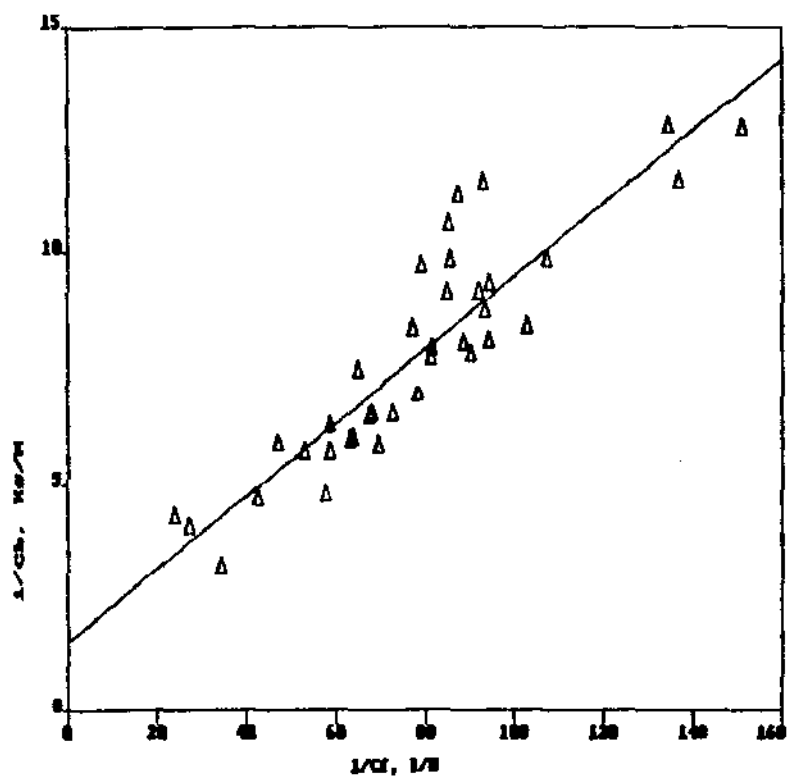


Figura 3.12 - Isoterma de Langmuir para sorção de bromo na amostra de IAC 19.

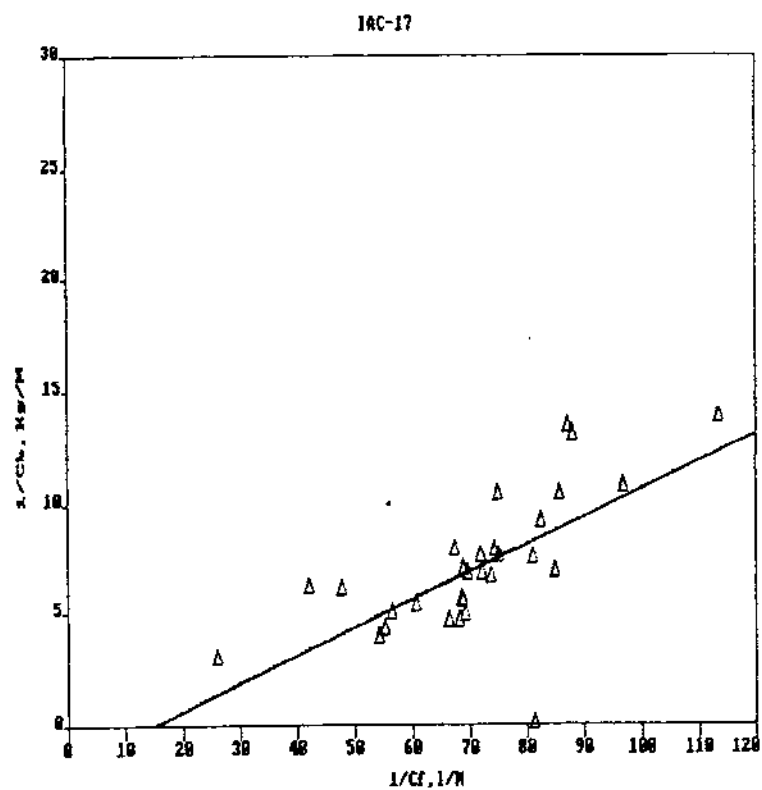


Figura 3.13 - Isoterma de Langmuir para sorção de bromo na amostra de IAC 17.

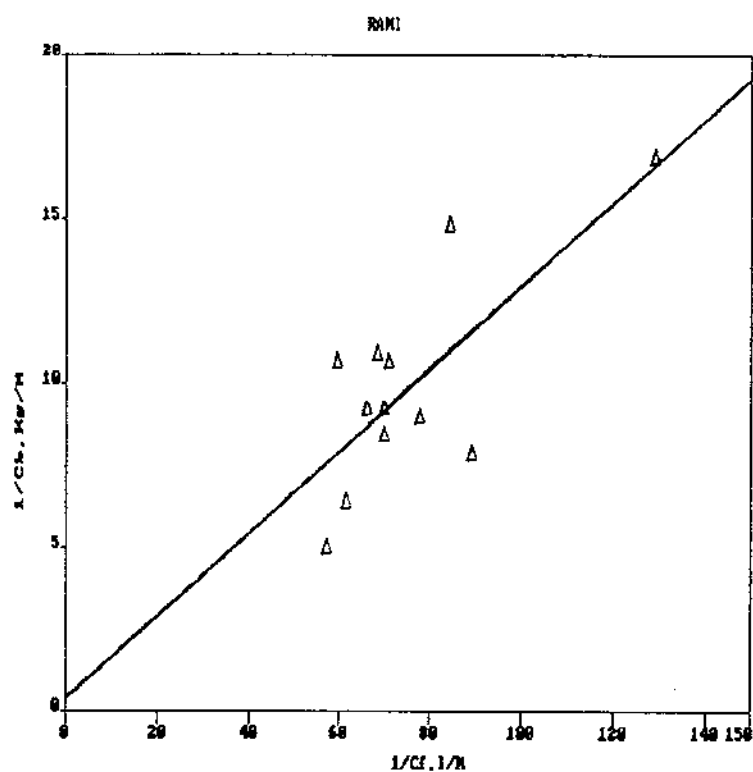


Figura 3.14 - Isoterma de Langmuir para sorção de bromo na amostra de Ramí.

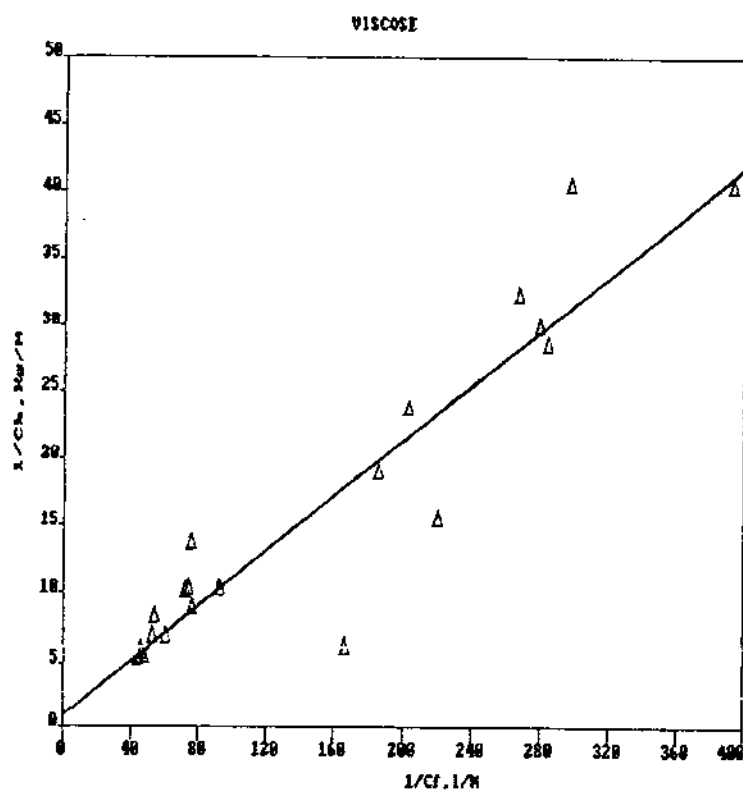


Figura 3.15 - Isotherma de Langmuir para sorção de bromo na amostra de viscose.

CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO

4. DISCUSSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho, como mencionado anteriormente, é o desenvolvimento e utilização de vários métodos de análise ainda não utilizados no país para estudar as características estruturais, tais como cristalinidade e acessibilidade, de fibras celulósicas utilizando métodos químicos e físicos, e correlacionar estas características estruturais com o comportamento mecânico e físico-químico da fibra.

Este estudo representa a fase inicial de um programa de desenvolvimento, que visa obter um maior conhecimento da estrutura da fibra, podendo, deste modo, melhorar os estudos genéticos de novas variedades de algodão com melhor qualidade, o que é de grande importância para a indústria têxtil.

Devemos ressaltar que desconhecemos qualquer trabalho desta natureza feito no país, o que torna difícil uma caracterização morfológica das variedades de algodão brasileiro. Sabendo-se que famílias diferentes de algodão possuem características morfológicas diferentes, podemos constatar que, com os resultados obtidos encontramos uma certa dificuldade de comparação com os resultados existentes na literatura.

O desenvolvimento dos métodos que se encontram na literatura foi bem mais difícil do que se esperava. Nas análises de raio-X, a dificuldade maior foi na obtenção dos padrões amorfo e cristalino, necessários para o cálculo do índice de cristalinidade a partir das análises de raio-X, utilizando os métodos de correla-

ção e integral de Wakelin (98). Estas dificuldades tornaram necessário o uso de outro método de análise utilizando raio-X, sendo escolhido o método de Segal (85).

Apesar disso, foi importante o desenvolvimento e a introdução no Brasil de uma metodologia de análise para obtenção do índice de cristalinidade utilizando difratometria de raio-X. Da mesma forma a espectroscopia de infravermelho foi utilizada seguindo o método de Nelson e O'Connor (64,65), ressaltando a importância do desenvolvimento e da introdução no Brasil de uma metodologia para este tipo de análise.

O método de Nelson e O'Connor (64,65) foi seguido, com uma pequena modificação, na preparação das amostras. Esses autores utilizaram, para o picotamento das fibras, o moinho Wiley, que fornece cortes de tamanhos regulares, enquanto que, neste trabalho, foi utilizado a tesoura. O picotamento da fibra com a tesoura foi realizado com extremo cuidado, a fim de se obter a maior regularidade possível no tamanho dos cortes, num trabalho minucioso e extremamente demorado. Esta técnica de picotamento das fibras foi utilizado também na preparação de amostras para análise de difratometria de raio-X.

Para as análises de acessibilidade, foi escolhido o método de Lewin (49), sorção de bromo, entre os vários existentes, por ser um método mais recente para medição da acessibilidade da celulose e por ser considerado altamente reprodutível, alcançando erros na faixa de 1 a 2%.

A dificuldade principal neste método é que o bromo é uma substância muito difícil de se trabalhar, por ser extremamente volátil e tóxico, necessitando materiais adequados e cuidados especiais.

4.2 RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES FÍSICAS E ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.

A comparação dos valores do índice de cristalinidade com as propriedades físicas, podem ser feitas utilizando-se as tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 (p.101,108,110). Os dados foram obtidos para três variedades de algodão, com cada uma contendo dez amostras de diferentes localidades.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se através de classificação tecnológica, que as três variedades utilizadas no presente trabalho foram consideradas, quanto às características tradicionais, como algodões normais da região meridional.

Utilizando somente estas três variedades, IAC 17, IAC 19 e IAC 20, foi efetuada a análise da relação entre os dados obtidos pelo difratômetro de raio-X e espectômetro de infravermelho com as propriedades físicas da fibra, determinadas em laboratório.

Os resultados nas tabelas 4.1 e 4.2 (p.123), mostram que não houve correlação entre as propriedades físicas e o índice de cristalinidade obtido por difratometria de raio-X, o mesmo ocorrendo com os resultados da espectroscopia de infravermelho.

Tabela 4.1 - Coeficiente de correlação entre as várias propriedades físicas da fibra e o índice de cristalinidade pelo raio-X.

coeficiente de correlação do índice de cristalinidade com:	Variedade de algodão		
	IAC 17	IAC 19	IAC 20
Comprimento médio da fibra	0,05	0,29	0,56
Maturidade	0,67	0,02	0,26
Finura (micronaire)	0,31	0,44	0,02
Tenacidade "Pressley" 1/8"	0,35	0,32	0,16
Resistência intrínseca	0,58	0,20	0,39
Elongação	0,39	0,03	0,47
Tenacidade (estelômetro 1/8")	0,08	0,50	0,66

Tabela 4.2 - Coeficiente de correlação entre as várias propriedades físicas da fibra e o índice de cristalinidade pelo infravermelho.

coeficiente de correlação do índice de cristalinidade com:	Variedade de algodão		
	IAC 17	IAC 19	IAC 20
Comprimento médio da fibra	0,17	0,68	0,59
Maturidade	0,36	0,64	0,50
Finura (micronaire)	0,27	0,68	0,34
Tenacidade "Pressley" 1/8"	0,17	0,07	0,10
Resistência intrínseca	0,47	0,67	0,40
Elongação	0,28	0,04	0,10
Tenacidade (estelômetro 1/8")	0,30	0,17	0,36

Os resultados de difratometria de raio-X obtidos no presente trabalho não estão em concordância com os resultados do trabalho de Hindeleh (36), o qual foi um dos principais pontos de partida para este estudo.

Hindeleh, em seu trabalho, fez medidas de cristalinidade utilizando oito variedades de algodão Egípcio com cristalinidade variando de 53% a 69%.

As especificações das oito variedades, suas propriedades físicas, caracterização de raio-X e birrefringência ótica estão na tabela 4.3.

As amostras foram classificadas em três categorias: fibras longas (comprimento médio da fibra > 36mm), fibras médias-longas (33-36mm) e fibras médias (30-32mm). A tabela 4.3 ilustra como as fibras na categoria de comprimento longo são mais finas do que as outras categorias, sendo a faixa de finura entre 0.119 a 0.180 mg/m. A faixa de tenacidade varia entre 37.8 a 25.8g/tex, tendo as fibras de comprimentos longos os maiores valores de tenacidade. A faixa de elongação varia entre 7.0% a 9.3% com os menores valores para as fibras de comprimento longo.

Tabela 4.3 - Propriedades físicas e parâmetros estruturais do algodão Egípcio nativo (36).

Especificações das Amostras		Comprimento da Fibra		Finura	Tenacidade	Elon- gação	Crista- linidade	Birre- fringên- cia
Categoria	tipo	(mm)	** (mg/m)	1/8" (g/tex)	(%)	(%)		
Fibra Longa > 36mm	Guiza 45	39	0,119	37,8	7,0	69		
	Karnak	39	0,134	33,2	7,4	68		0,0494
	Menoufi	38	0,139	31,5	8,8	67		0,0480
Fibra média- longa 33-36	Guiza 30	34	0,155	29,0	9,0	66		
	Dandara	33	0,145	30,6	9,3	63		0,0468
	Bethin 185	33	0,173	28,8	9,5	59		0,0442
Fibra média 30-32mm	Guiza 66	32	0,182	27,4	9,3	54		
	Ashmouni	32	0,180	25,8	9,5	53		0,0436

** mg/m = 1000 milites

Estas amostras constituíram um conjunto razoável com variações nas propriedades físicas para a caracterização quantitativa de raio-X e birrefringência ótica.

A comparação dos valores de cristalinidade e birrefringência ótica com as propriedades físicas com base na tabela 4.3 (p.124) e figura 4.1, mostra que os tipos de algodão que têm maiores valores de cristalinidade e birrefringência são caracterizados por maiores valores de tenacidade e reduzida elongação.

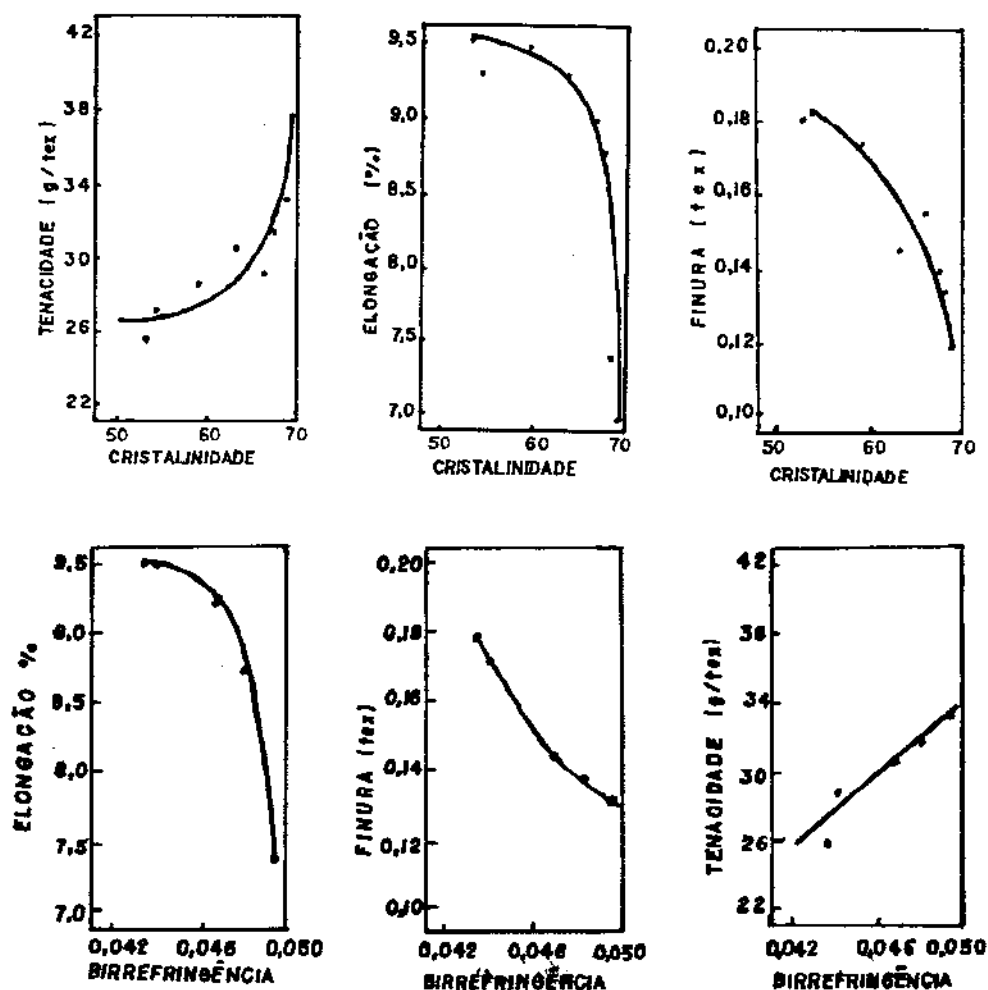


Figura 4.1 - Relações entre as propriedades estruturais (cristalinidade e birrefringência) e propriedades físicas (tenacidade, elongação, finura) do algodão Egípcio (36).

Com estes dados, Hindeleh (36) calculou os coeficientes de correlação para os ajustes lineares do índice de cristalinidade e birrefringência com as propriedades físicas do algodão Egípcio nativo. Os resultados estão na tabela 4.4, sendo que a análise dos mesmos sugere que, embora o coeficiente de correlação entre a cristalinidade e as propriedades físicas seja grande (0,88-0,95), o coeficiente de correlação entre a birrefringência e as propriedades físicas é ainda maior (0,96-0,99) e consequentemente a correlação das propriedades físicas com a birrefringência é mais significativa. Vale mencionar que estas conclusões sugestivas não são sempre válidas para outros materiais.

Quanto à finura das fibras de algodão, a figura 4.1 (p.125) mostra que fibras mais finas são caracterizadas pela maior cristalinidade e birrefringência, e possuem melhor tenacidade.

Tabela 4.4 - Coeficientes de correlação entre os parâmetros estruturais e as propriedades físicas do algodão Egípcio, obtido por Hindelh (36).

Parâmetros Estruturais	Propriedades Físicas		
	Tenacidade	Elongação	Finura
Cristalinidade	0,88	0,93	0,95
Birrefringência	0,96	0,99	0,99

Em geral, a tenacidade da fibra de algodão pode ser determinada no aparelho Pressley ou no estelômetro. Este último possui a vantagem de fornecer a elongação de ruptura da mecha, o que não

pode ser obtido no Pressley. Nas medidas de tenacidade e alongação, Hindeleh (36) utilizou o estelômetro 1/8".

No presente trabalho, as medidas de tenacidade foram feitas no Pressley 1/8" e no estelômetro 1/8" (tabela 3.1 p.101). Os resultados mostram que em nenhum dos dois métodos foi obtida uma boa correlação entre a tenacidade e o índice de cristalinidade (tabelas 4.1 e 4.2 p.123)

Usualmente, em trabalhos de pesquisa básica, as medidas de tenacidade são feitas no Pressley 0" que determina a tenacidade das fibras eliminando o efeito dos pontos de reversão (os quais diminuem a resistência da fibra), dando melhor correlação com medições de cristalinidade. Nas medidas de tenacidade obtidas no Pressley 1/8" estão incluídos, além dos efeitos de cristalinidade, os efeitos de reversões. Torna-se necessário incluir em outros trabalhos as análises de Pressley 0" e 1/8", verificando as diferenças de tenacidade ocasionadas por cada tipo de análise.

Apesar dos resultados de Hindeleh (36) serem quase que únicos em termos de correlação tão forte entre cristalinidade e as propriedades físicas, trabalho foi recentemente criticado por Iyer (43).

Outro autor, Bhujang (8), tendo estudado a relação entre algumas propriedades físicas e a cristalinidade de fibras celulósicas, não encontrou qualquer tipo de correlação, a exemplo de Iyer (43), concordando com este trabalho.

Bhujang (8), em seu trabalho, usou o método de adsorção de iodo para determinar a cristalinidade da fibra de algodão natural. Foram utilizados quinze algodões pertencentes a diferentes espécies botânicas. Na tabela 4.5 (p.128) estão os resultados obtidos por Bhujang (8) com algumas propriedades da fibra.

Os valores de cristalinidade obtidos são uma média de oito estimativas. Nota-se, a partir dos resultados, que a cristalinidade varia de 87,18% para o Westerns a 90,10% para o Mwanza, numa faixa de 3% somente. Além disso, não foi observado uma relação definitiva entre a porcentagem de cristalinidade e as características físicas da fibra de algodão como comprimento, finura e maturidade.

Tabela 4.5 - Valores de cristalinidade obtidos por Bhujang (8) pelo método de adsorção de iôdo.

Algodão	Espécies Botânicas	Comprim. médio da fibra (mm)	Maturidade (*) M MM I			Peso da fibra (10 ⁻⁶ oz / in ²)	Cristalinidade das amostras naturais (%)
Assam	G. Arboreum	17,526	83	12	5	0,332	90,05
Mollison 1	G. Arboreum	18,796	77	17	6	0,265	88,91
Gaorani 6	G. Arboreum	21,082	71	24	5	0,172	89,05
Westerns	G. Herbaceum	21,082	65	24	11	0,195	87,18
Virnar	G. Arboreum	22,098	77	18	5	0,191	87,82
Nandyal 14	G. Arboreum	22,352	70	23	7	0,168	87,92
Vujay	G. Herbaceum	23,368	58	35	7	0,159	87,90
Cambodia Co. 2	G. Hirsutum	23,368	51	43	6	0,148	88,88
Jayadhar	G. Herbaceum	23,368	73	23	4	0,191	87,86
Laxmi	G. Hirsutum	23,876	58	35	7	0,133	88,63
M.C.U. 1 (summer)	G. Hirsutum	24,892	61	28	11	0,133	88,61
Mwanza	G. Hirsutum	27,432	41	45	14	0,139	90,10
Sudan	G. Barbádense	30,480	71	21	8	0,125	87,83
Karnak	G. Barbádense	32,004	76	19	5	0,107	89,35
Sea Island	G. Barbádense	35,560	54	38	8	0,081	88,31

(*) M - maduro; MM - maturidade média; I - imaturo

Iyer (43) em seu trabalho, fez medidas de cristalinidade utilizando o método de espectroscopia de infravermelho, para uma faixa de variação de propriedades compatível com a do trabalho de Hindeleh (36), porém, nenhuma correlação entre a porcentagem de

cristalinidade e as propriedades físicas das fibras foi encontrada.

A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos por Iyer (43) para as 28 variedades de algodão utilizadas que foram agrupadas em relação às espécies.

No trabalho de Iyer (43) é significativo notar que os resultados de cristalinidade a partir do infravermelho apresentam valores de considerável extensão (74-87%) entre as variedades estudadas, estando de acordo com as observações das análises de raio-X de Hindeleh (36).

Tabela 4.6 - Propriedades físicas e mecânicas de diferentes fibras de algodão (43).

Variedade de Algodão	Comprimento médio da Fibra		Coeficiente de Maturidade	Tenacidade g/tex		Cristalinidade (%)
	(mm)	Finura (militek)		----- 0in	1/8in	
G. Barbadense						
Suvin	34,3	126	0,62	54,1	36,2	77,1
Sujata	30,8	154	0,71	49,3	32,8	81,8
Sudan	31,7	161	0,71	47,7	30,6	81,1
Tadla-2	26,9	150	0,71	48,8	30,1	81,4
IBSI-53	29,0	122	0,60	42,9	28,3	76,4
Marrad	25,2	142	0,72	46,6	26,1	77,7
G. Hirsutum						
CBS-156	33,0	110	0,59	47,2	31,8	77,0
MCU-5	28,8	122	0,63	42,9	25,3	77,0
Narmada	25,4	118	0,65	38,6	23,1	80,7
L-147	24,1	142	0,69	44,5	22,9	80,2
Badnawar-1	24,6	157	0,73	41,3	22,2	74,3
Hybrid-4	26,5	138	0,68	38,1	20,6	76,8
Laxmi	21,0	150	0,71	41,8	19,5	81,2
Devirag	21,4	142	0,69	35,9	18,6	79,8

continua.

Variedade de Algodão	Comprimento médio da Fibra		Coeficiente de Maturidade	Tenacidade g/tex		Cristalinidade (%)
	(mm)	Finura (milites)		----- 0in	1/8in	
G. Herbaceum						
Digvijay	23,5	185	0,74	50,4	29,4	84,7
Sujay	22,6	146	0,73	50,4	27,3	86,0
V.797	21,7	169	0,74	45,6	25,3	84,9
Jayafhar	20,7	221	0,75	47,7	23,5	87,7
suyodhar	19,2	217	0,75	43,4	21,3	86,8
LSVT 6111	22,1	154	0,73	49,8	-	84,0
G. Arboreum						
K - 8	24,2	177	0,73	49,8	26,0	83,1
Y - 1	22,4	224	0,76	53,6	25,8	85,2
AK - 235	21,8	197	0,74	42,3	25,6	85,4
Sanjay	21,0	209	0,74	45,6	24,8	82,0
AKH - 4	21,4	177	0,72	44,5	24,7	84,9
AK - 277	21,4	217	0,76	47,7	24,6	85,7
K - 7	22,3	205	0,74	46,6	23,1	81,4

** mg/m = 1000 milites

É importante ressaltar que Iyer (43) fez medidas de tenacidade utilizando o Pressley 0" e o Pressley 1/8", obtendo o resultado de -0,12 para o coeficiente de correlação do Pressley 1/8" contra o índice de cristalinidade e 0,43 para o Pressley 0".

A tabela 4.7 (131) fornece os vários coeficientes de correlação entre cristalinidade e propriedades físicas observadas nos estudos do "Cotton Technological Research Laboratory" (CTRL) (43), bem como os resultados do trabalho de Hindeleh (36).

Tabela 4.7 - Coeficiente de correlação entre as várias propriedades da fibra do trabalho de Iyer (43).

Propriedades relacionadas	Coeficiente de correlação	
	1. ^b	2. ^c
índice de cristalinidade x finura	-0,94	0,73
índice de cristalinidade x alongação	-0,74	-
índice de cristalinidade x tenacidade	0,83	-0,12
Tenacidade x finura	-0,94	-0,25
Tenacidade x alongação	-0,90	-0,47 ^d

1.^b: baseado nos dados da tabela 4.3 (p.124), dados de Hindeleh (36).

2.^c: baseado nos dados da tabela 4.6 (p.129), dados de Iyer (42).

d : dado da referência 63.

Conferindo os resultados dos coeficientes de correlação entre cristalinidade e propriedades físicas das tabelas 4.7 e 4.4 para os dados de Hindeleh (36), constata-se que os resultados da tabela 4.4 (p.126) não estão de acordo com os dados fornecidos pela tabela 4.3 (p.124) do mesmo trabalho. Estes resultados dos coeficientes de correlação corrigidos são: 0,95 para birrefringência contra tenacidade, -0,86 para birrefringência contra alongação e 0,98 para birrefringência contra finura.

Os dados de Hindeleh (36) mostram uma alta associação de cristalinidade com a finura da fibra, alongação e tenacidade (três primeiras colunas). Os dados de Iyer (43) por outro lado, não mostram correlação significativa entre cristalinidade e tena-

cidade, cristalinidade e alongação e nem entre cristalinidade e finura.

As duas últimas linhas da tabela 4.7 (p.131), mostram claramente a diferença entre a tendência observada nas amostras selecionadas por Iyer e por Hindeleh para as cristalinidades medidas. Os dados de Hindeleh (36) mostram uma boa correlação entre tenacidade e finura (coeficiente de correlação de $-0,94$), bem como entre tenacidade e alongação (coeficiente de correlação de $-0,90$), contrário às observações do " Cotton Technological Research Laboratory " (CTRL), que acusou os coeficientes de correlação de $-0,25$ e $-0,47$ respectivamente.

Levando em consideração as observações acima, mesmo admitindo que exista uma diferença verdadeira na cristalinidade, as correlações observadas por Hindeleh (36) entre cristalinidade e propriedades físicas podem ser consideradas como excepcionais. A menos que o trabalho se estenda para outras variedades de algodão, abrangendo uma faixa mais ampla de propriedades físicas, a relação não pode ser considerada estabelecida.

No presente trabalho, como já foi citado anteriormente, não foi observada qualquer correlação significativa entre as propriedades físicas e o índice de cristalinidade obtido por difração de raio-X e espectroscopia de infravermelho (tabelas 4.1 e 4.2 - p.123).

Para efeito de comparação, a tabela 4.8 (133) mostra os dados de vários autores para as propriedades físicas em função do índice de cristalinidade, incluindo os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 4.8 - Coeficientes de correlação entre índice de cristalinidade e propriedades físicas deste trabalho e da literatura (36,8,43).

Referência	Método	Tenacid.	Elong.	Finura	Maturid.	Comprim.
Hindeleh (36)	I.Cr.Raio-X	0,88	0,93	0,95	-	-
	Birrefring.	0,96	0,99	0,99	-	-
Hindeleh (corrig.)	I.Cr.Raio-X*	0,83	0,74	-0,94	-	-
	Birrefring.**	0,95	-0,86	0,98	-	-
Iyer (43)	I.Cr.Infraver.	0,73	-	-0,12	-0,65	0,72
Bhujang	Adsorção Iôdo	-	-	-	0,10	-0,03
Este trabalho						
	IAC 17	0,08	0,46	0,31	0,67	0,05
	IAC 19	0,50	0,03	0,44	0,02	0,29
	IAC 20	0,66	0,47	0,02	0,26	0,56
	IAC 17	0,30	0,28	0,27	0,36	0,17
IAC 19	I.Cr.Infraver.	0,17	0,04	0,68	0,64	0,68
		0,36	0,10	0,34	0,50	0,59

(*) resultados de Hindeleh corrigidos por Iyer (43).

(**) resultados de Hindeleh corrigidos neste trabalho.

Os resultados deste trabalho, ainda que estejam em concordância com os obtidos por Iyer (43) e Bhujang (8), contrariam os de Hindeleh (36). Desta forma, não se pode generalizar e nem se concluir sobre a existência de correlação entre as propriedades físicas e a cristalinidade.

A utilização de somente três variedades de algodão impõe limitações ao estudo, uma vez que a variação das propriedades físicas se restringe a uma pequena faixa. Verifica-se esta estreita faixa a partir dos resultados deste trabalho, que se encontram na tabela 3.1 (p.101) e de resultados provenientes da literatura, apresentados nas tabelas 4.3 e 4.6 (p.124,129).

4.3 - MÉTODOS DE ANÁLISE PARA ÍNDICE DE CRISTALINIDADE UTILIZANDO RAIO-X E INFRAVERMELHO.

I. ALGODÃO

Outro aspecto relevante refere-se à diversificação de análises existentes para a determinação da cristalinidade. Os métodos de medida de cristalinidade e a relação entre as diferentes propriedades da fibra permanecem empíricos, existindo uma grande quantidade de trabalhos de pesquisa na literatura (8,36,43), que objetivam a diferenciação entre as espécies celulósicas, com o propósito de obter resultados quantitativos sobre a fração cristalina ou ordem cristalina.

Alguns dados da literatura para o índice de cristalinidade a partir do raio-X (96,83) contra o índice de cristalinidade a partir da espectroscopia de infravermelho (63,95) estão na tabela 4.9.

Os dados da tabela 4.9 estão no gráfico da figura 4.2 (p.132). O resultado mostra um considerável espalhamento sobre a linha de regressão, como é refletido no coeficiente de correlação de 0.86 para os dados empíricos de raio-X contra os dados da espectroscopia de infravermelho.

tabela 4.9 - Dados da literatura do índice de cristalinidade do raio-X e índice de cristalinidade do infravermelho (64).

Amostra	I.Cr. Raio-X (%)		I.Cr. Infravermelho A _{1372cm⁻¹} /A _{2900cm⁻¹}
	Empírico	Wakelin	
Celulose I			
algodão hidrocélulose			
triturado 0 min	88	(100)-padrão	0,84
2 min	85	86	0,81
5 min	74	65	0,78
10 min	63	44	0,68
25 min	16	15	0,49
1 hr	0	0	0,43
4 hr	0	(0)-padrão	0,44
fio de algodão,			
purificado	83	--	0,90
algodão em pluma SxP	84	80	0,71
algodão em pluma			
Hopi Acala	83	73	0,62
Celulose II			
Fortisan hidrocélulose			
triturado 0 min	85	(100)-padrão	0,75
5 min	58	34	0,64
10 min	43	26	0,45

continua.

Amostra	I.Cr. Raio-X (%)		I.Cr. Infravermelho
	Empírico	Wakelin	$A_{1372\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$
25 min	24	4	0,37
1 hr	19	0	0,32
2 hr	20	(0)-padrão	0,34
Fortisan rayon	80	74	0,68
XL rayon	64	35	0,54
fibra de rayon 40	65	~ 42	0,60
Fortisan hidrocelulose	88	(100)	0,76
XL hidrocelulose	81	75	0,72
fibra de hidrocelulose 40	87	~ 83	0,67
algodão totalmente mercerizado	66	51	0,54
algodão parcialmente mercerizado (50% celulose II)	62	-	0,59
algodão parcialmente mercerizado (70% celulose II)	58	-	0,58

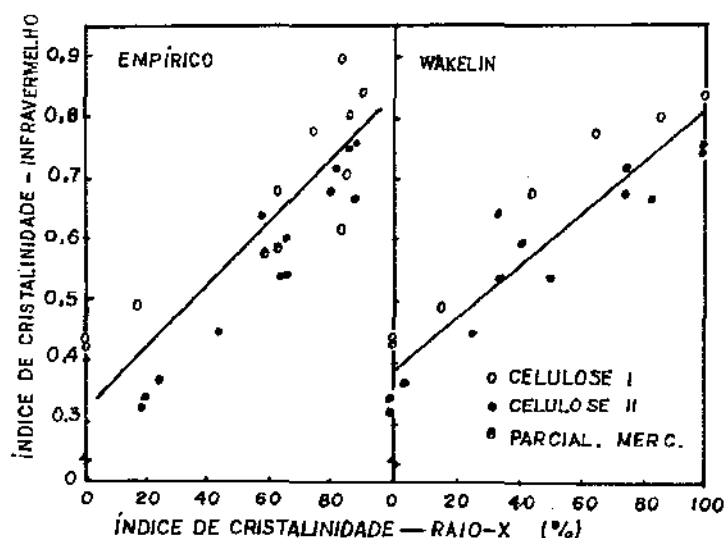


Figura 4.2 - Relação entre o índice de cristalinidade do infravermelho, $A_{1372\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$, contra o índice de cristalinidade do raio-X (64).

Nelson e O'Connor (64) atribuem este espalhamento sobre a linha de regressão ao fato de que, teoricamente, a absorção do infravermelho é dependente do meio ambiente dos grupos atômicos nas moléculas, isto é, a intensidade das bandas de infravermelho pode ser afetada pela proximidade do empacotamento das moléculas adjacentes, o qual poderia interferir com as vibrações dos grupos atômicos.

Enquanto os dados de infravermelho fornecem medidas de ordem a nível molecular, o método de raio-X fornece uma medida da quantidade e do tamanho das maiores subunidades dos cristalitos. Os cristalitos têm de ser maiores do que uma certa dimensão mínima para serem detectados pela difração de raio-X, e os defeitos nas regiões ordenadas, bem como as dimensões dos cristalitos, afetam os resultados (97).

Os dados do índice de cristalinidade, a partir da difratometria de raio-X e espectroscopia de infravermelho, obtidos neste trabalho, estão nas tabelas 3.2 e 3.3 (p.108,110).

Analisando individualmente cada variedade de algodão (IAC 17, IAC 19 e IAC 20 - tabelas 3.2 e 3.3), com relação ao índice de cristalinidade, para o raio-X em relação ao índice de cristalinidade para o infravermelho, nota-se que os dados experimentais encontram-se espalhados e numa faixa restrita de cristalinidade. Este comportamento é expresso pelos relativamente pequenos desvios padrões (tabelas 4.10 e 4.11 - p.138) no cálculo das médias no índice de cristalinidade.

Tabela 4.10 - Valores da média, desvio padrão, valores máximos e mínimos das análises do índice de cristalinidade, a partir dos dados de raio-X obtidos neste trabalho.

AMOSTRA	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	VALOR MÁXIMO	VALOR MÍNIMO	N
Rami c/HCl	79,728	4,976	87,15	74,71	5
Rami	68,08	3,593	73,68	62,32	13
IAC 17	61,036	5,624	73,01	53,85	10
IAC 19	60,065	2,067	65,52	59,02	10
IAC 20	59,189	3,046	65,80	54,51	10
Viscose	25,210	4,430	28,73	17,1	7
IAC 17 c/ HCl	65,840	0,3876	66,14	65,40	3
IAC 19 c/ HCl	67,11	1,69	68,91	65,56	3
IAC 20 c/ HCl	66,41	3,23	69,59	63,13	3

Tabela 4.11 - Valores da média, desvio padrão, valores máximos e mínimos das análises do índice de cristalinidade, a partir das medidas do infravermelho obtidos neste trabalho.

AMOSTRA	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	VALOR MÁXIMO	VALOR MÍNIMO	N
Rami	0,6292	0,0238	0,6723	0,596	13
IAC 17	0,6520	0,0384	0,7222	0,607	11
IAC 19	0,6671	0,0258	0,7105	0,632	11
IAC 20	0,6758	0,0243	0,7102	0,643	11
Viscose	0,3680	0,0264	0,3953	0,338	7
Rami c/HCl	0,7403	0,0811	0,8881	0,659	10
Mistura de IAC 20	0,6506	0,0218	0,690	0,611	16
Mistura de IAC 19	0,6842	0,0458	0,761	0,644	5
Mistura de IAC 18	0,6239	0,0849	0,714	0,4561	10
STF 7884 cant. 02	0,6496	0,0297	0,7109	0,604	13

N - número de amostras

A reduzida quantidade de variedades de algodão estudada dificultou a verificação da relação entre o índice de cristalinidade no raio-X contra o índice de cristalinidade no infravermelho. Neste trabalho, as três variedades estudadas proporcionaram uma variação no índice de cristalinidade de 59% a 61% para o raio-X e 0,65 a 0,67 para o infravermelho, enquanto que no estudo de Nelson e O'Connor (64) ocorreu uma variação de praticamente de 0% a 100% para os dois métodos. Esta comparação torna evidente que para o estudo da relação entre esses métodos, é necessário utilizar mais variedades de algodão com cristalinidades variando numa faixa mais extensa.

II. VISCOSE

A viscose é fabricada a partir de celulose de algodão (linteres), onde é efetuada a solubilização da celulose com posterior reagrupamento das moléculas. Na realidade, a matéria prima principal da viscose é baseada em celulose regenerada por um processo químico. O reagrupamento dessas moléculas de celulose na produção da viscose pode ser feita de maneira contínua formando uma cadeia de moléculas de celulose, de forma homogênea.

Portanto, poder-se-ia esperar resultados de análise de cristalinidade em torno de um valor médio com pequeno desvio padrão. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho mostram que o desvio padrão para a viscose é da mesma ordem dos desvios padrões dos algodões e do rami (tabelas 4.10 e 4.11 - p.138). No entanto, observando detalhadamente os dados referentes à viscose colocados em um gráfico de índice de cristalinidade de raio-X contra o índice de cristalinidade do infravermelho (figura 4.3), vê-se

claramente uma tendência a um comportamento linear dos pontos na estreita faixa de cristalinidade abrangida pelas amostras.

Esta observação, todavia, não encontra subsídios teóricos para uma possível explicação, uma vez que eram esperados pontos experimentais espalhados aleatoriamente em torno de um valor médio, com pequeno desvio padrão.

Uma hipótese da causa deste comportamento, seria a técnica de preparação das amostras, que é manual, sujeita a variações involuntárias no manuseio. Por exemplo, o picotamento das fibras foi realizado manualmente com uma tesoura e, portanto, passível de variações no tamanho do corte da fibra, fato que poderia influenciar significativamente na análise de cristalinidade.

Estas possíveis interferências poderiam ter sido eliminadas, com a utilização de um picotador adequado, o moinho "Wiley" (68), que fornece tamanhos regulares no corte da fibra.

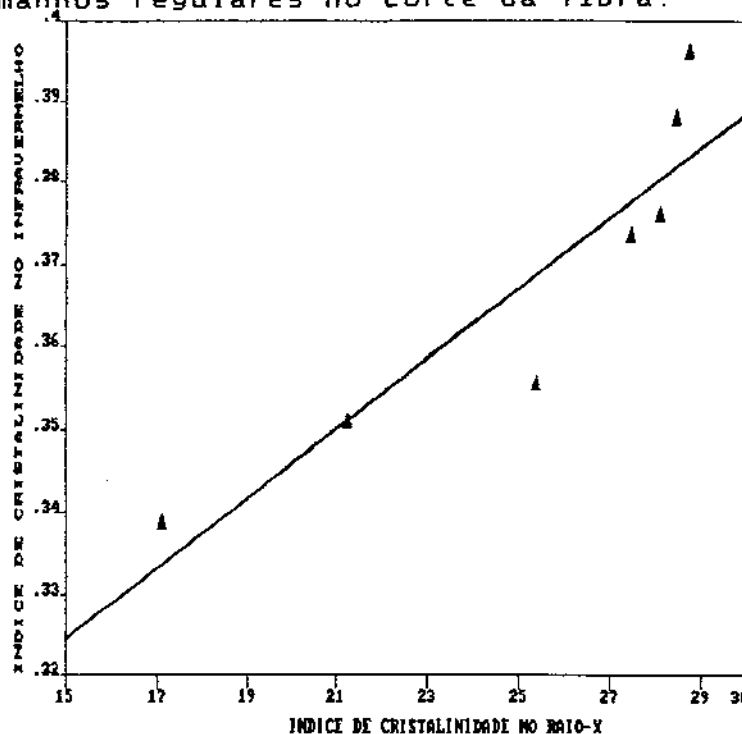


Figura 4.3 - índice de cristalinidade no infravermelho, 1372cm^{-1} / 2900cm^{-1} , contra índice de cristalinidade no raio-X da fibra de viscose

III. RAMI

A fibra de rami, que é uma das mais longas, resistentes e finas de todas as fibras vegetais conhecidas, é, como o algodão, constituída em sua maior parte por celulose. Nos resultados do estudo do índice de cristalinidade destas fibras, constantes na literatura (49), elas são as que possuem maior índice de cristalinidade (da ordem de 0,88, pelo método de infravermelho).

No presente trabalho, o índice de cristalinidade encontrado para o rami foi da ordem de 0,63 para o método do infravermelho e 68% para o método do raio-X, abaixo, portanto, do valor supra citado. Esta reduzida cristalinidade, comparada com a literatura (49), é explicada pelo fato de que as fibras de rami utilizadas neste trabalho sofreram tratamento de mercerização, e como é sabido, tal tratamento reduz a cristalinidade (27).

Para valores médios do índice de cristalinidade do rami, calculados com os dados da tabela 3.2 e 3.3 (p.108 e 110), obtve-se desvios padrões da mesma ordem daqueles encontrados para outras fibras estudadas neste trabalho, a exemplo da viscose.

No entanto, como a viscose, na análise detalhada dos dados experimentais do rami colocados no gráfico de índice de cristalinidade pelo método do raio-X contra índice de cristalinidade pelo método do infravermelho (figura 4.4 - p.126), observa-se o comportamento linear dos pontos na estreita faixa de cristalinidade. Este fato permanece sem explicação, a exemplo da viscose.

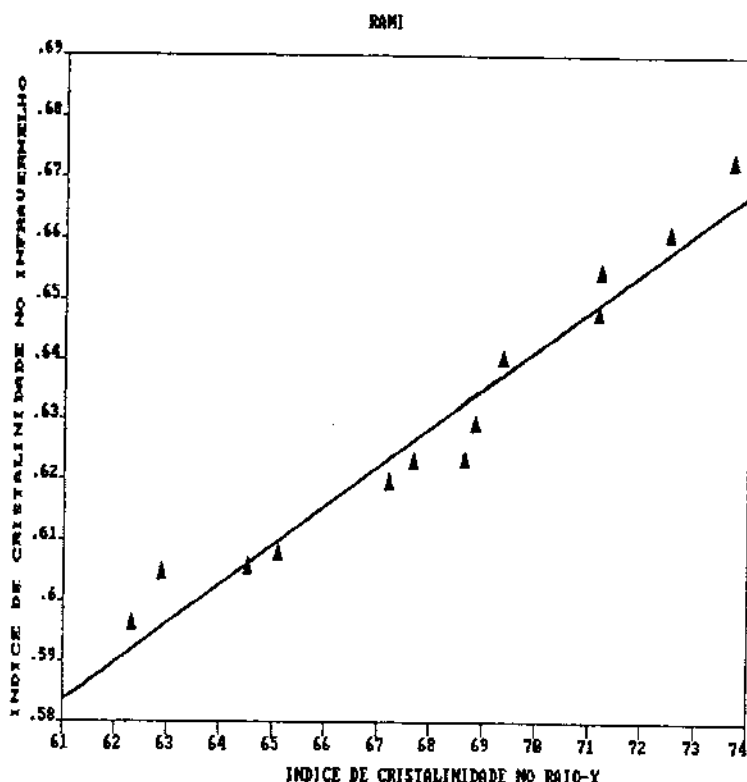


Figura 4.4 - índice de cristalinidade no infravermelho, 1372cm^{-1} / 2900cm^{-1} , contra índice de cristalinidade no raio-X da fibra de rami.

IV. UMA ANÁLISE GLOBAL

Uma análise mais abrangente poderia ser feita incluindo todas as fibras celulósicas estudadas neste trabalho. A partir dos valores médios dos índices de cristalinidade pelos métodos de infravermelho e raio-X de cada variedade de algodão estudada (IAC 17, IAC 19 e IAC 20), do rami e da viscose, pode-se construir um gráfico (figura 4.5 - p.143) e compará-lo com aquele obtido por Nelson e O'Connor (64).

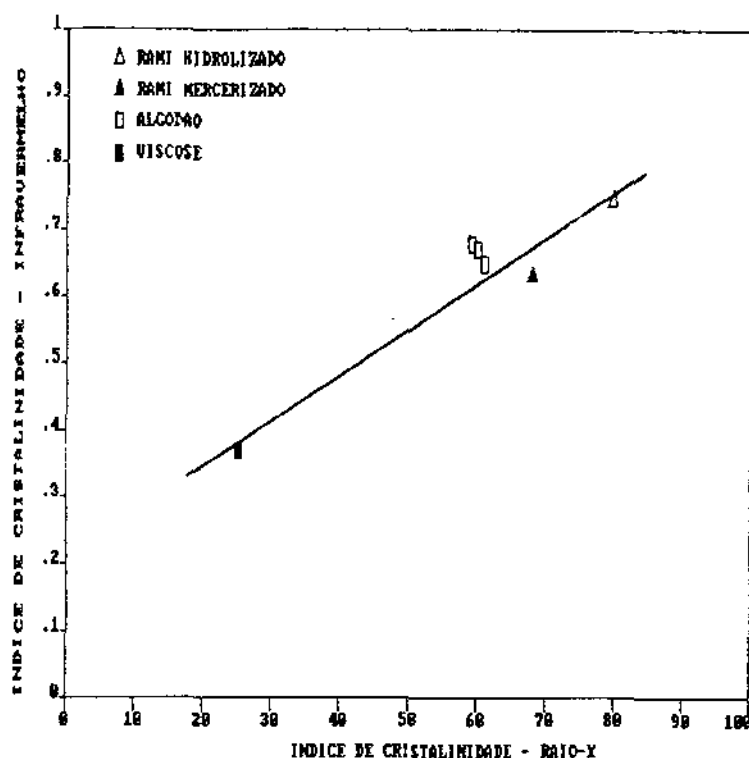


Figura 4.5 - índice de cristalinidade pelo raio-X contra o índice de cristalinidade pelo infravermelho , com os dados experimentais obtidos neste trabalho.

Fazendo uma regressão linear com os pontos deste gráfico (figura 4.5), obtém-se um coeficiente de correlação de 0,948, superior ao obtido por Nelson e O'Connor (64), que foi de 0,86 (figura 4.2, p.136). É claro que deve ser levado em consideração que o número de pontos experimentais utilizados por esses autores é bem superior ao deste trabalho. O que pretendemos ressaltar é que a qualidade dos pontos experimentais obtidos neste trabalho é tão boa quanto aqueles obtidos pelos autores acima citados. Uma forma de aprimorar este trabalho seria a inclusão de análise de outras variedades de algodão, provenientes de outras localidades do país, e também algodões mercerizados e parcialmente mercerizados.

como utilizaram Nelson e O'Connor, com a finalidade de obter pontos experimentais bem distribuídos ao longo da faixa de 0% a 100% e fornecer dados que possam estabelecer estatisticamente a relação entre os métodos ora em estudo.

A figura 4.6 mostra a sobreposição dos resultados obtidos neste trabalho com o gráfico da figura 4.3 (p.140) do trabalho de Nelson O'Connor (64) para efeito de comparação.

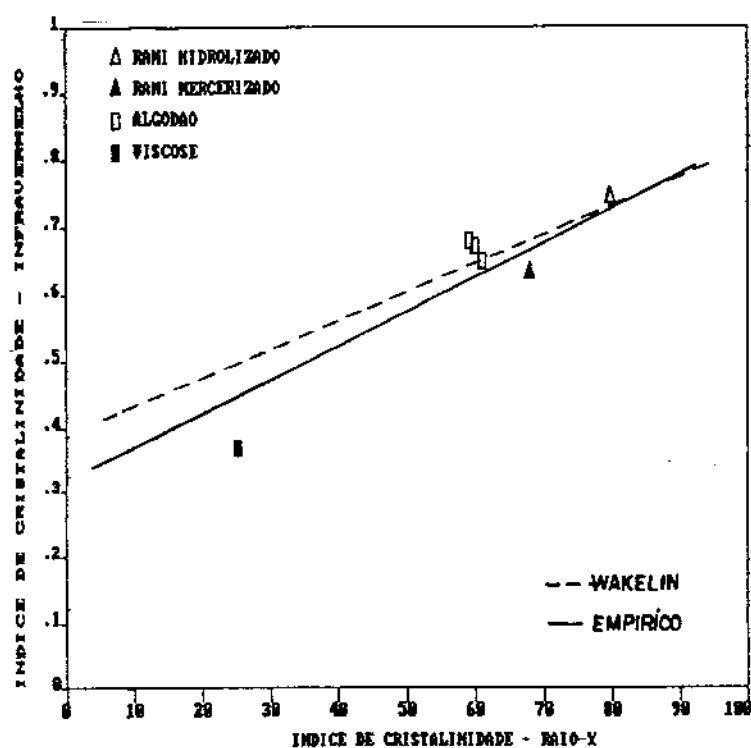


Figura 4.6 - Gráfico comparativo entre as retas ajustadas por Nelson e O'Connor (64) com os pontos experimentais obtidos neste trabalho.

V. PADRÕES AMORFO E CRISTALINO

Na tabela 3.2 (p.108) estão também os resultados do índice de cristalinidade a partir do raio-X com amostras que sofreram tratamentos com etilamina e hidrólise ácida.

Os tratamentos feitos com estas amostras objetivaram conseguir um padrão amorfo e cristalino e, com os resultados, fornecer uma medida relativa da cristalinidade, ou índice de cristalinidade, utilizando o método de correlação ou integral de Wakelin (98) e comparar os resultados com aqueles obtidos com o método empírico de Segal (85).

Para a obtenção do padrão cristalino, foi utilizada a hidrólise ácida. Como era esperado, depois da hidrólise houve um aumento na cristalinidade da celulose, porém, não suficiente para que a amostra fosse considerada como padrão cristalino.

Para obtenção do padrão amorfo, foi utilizado o tratamento da celulose com soluções aquosas de etilamina a várias concentrações. Os resultados mostram que não houve variação significativa no índice de cristalinidade (tabela 3.2 p.108).

Devido às dificuldades encontradas na obtenção dos padrões amorfo e cristalino, o método de Wakelin (98) foi pouco explorado, tendo sido escolhido um outro método para a análise do índice de cristalinidade, o método de Segal (85), que dispensa o uso de padrões amorfo e cristalino.

VI. ACESSIBILIDADE

O estudo da acessibilidade pelo método de Lewin (49) foi apenas iniciado neste trabalho, podendo os resultados aqui apresentados serem considerados como preliminares, apesar do grande número de experimentos.

Nas tabelas 3.4 a 3.8 (p.112 a 115) estão os resultados do equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações das fibras IAC 17, IAC 19, IAC 20, ram1 e viscose.

Estes resultados foram colocados nos gráficos de $1/C_b$ contra $1/C_f$, figuras 3.11 a 3.15 (p.116 a 118), visando o ajuste pelo modelo de adsorção de Langmuir.

Na tabela 4.12 estão os resultados dos coeficientes de correlações das fibras de IAC 17, IAC 19, IAC 20, Rami e Viscose e suas respectivas acessibilidades.

Tabela 4.12 - Coeficiente de correlação obtido dos gráficos de $1/C_f$ contra $1/C_b$ da sorção de bromo seguindo o modelo de Langmuir e resultados de acessibilidade das amostras de rami, viscose, IAC 17, IAC 19 e IAC 20.

Amostra	Coeficiente de Correlação	Acessibilidade (%)
Rami	0,7426	39,66 *
Viscose	0,9330	17,86
IAC 17	0,7903	- 2,19 *
IAC 19	0,8962	10,47
IAC 20	0,9368	6,99

* Resultados não considerados, devido ao baixo valor para o coeficiente de correlação e à dispersão dos pontos.

A tabela 4.13 (p.147) mostra o coeficiente de correlação de $1/C_f$ contra $1/C_b$ para o equilíbrio de sorção de bromo a várias concentrações de celulose, obtido no trabalho de Lewin (49). Nesta tabela, pode ser visto que a fibra de Arnel, como aconteceu com a IAC 17, mostrou um comportamento anômalo obtendo também um resultado negativo para a acessibilidade. As figuras 4.7 a 4.10 (p.147 a 149) mostram os gráficos de $1/C_f$ contra $1/C_b$ para o cálculo de acessibilidade de bromo para as amostras de algodão Am-

sark, Evlan, Vincel 64, e Arnel obtidos no trabalho de Lewin (49).

Tabela 4.13 - coeficiente de correlação de $1/C_f \times 1/C_b$ para o equilíbrio de sorção de bromo e os respectivos resultados de acessibilidade (49)

Amostra	Coeficiente de correlação $1/C_f \times 1/C_b$	Acessibilidade (%)
Algodão Amsark	0,972	8,789
Evlan	0,998	13,26
Vincel 64	0,995	16,29
Arnel	0,975	-----

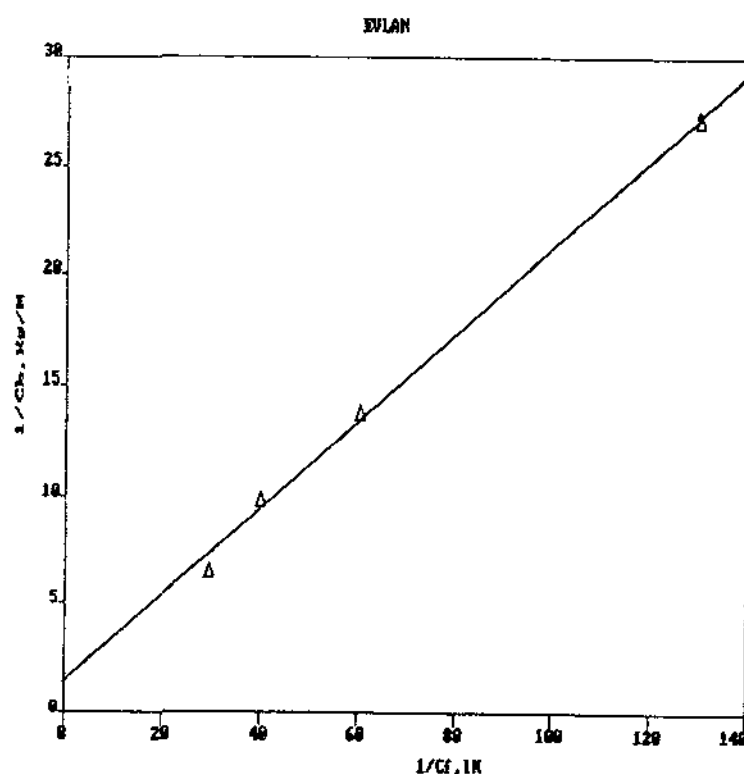


Figura 4.7 - Isoterma de Langmuir para sorção de bromo na fibra Evlan (49).

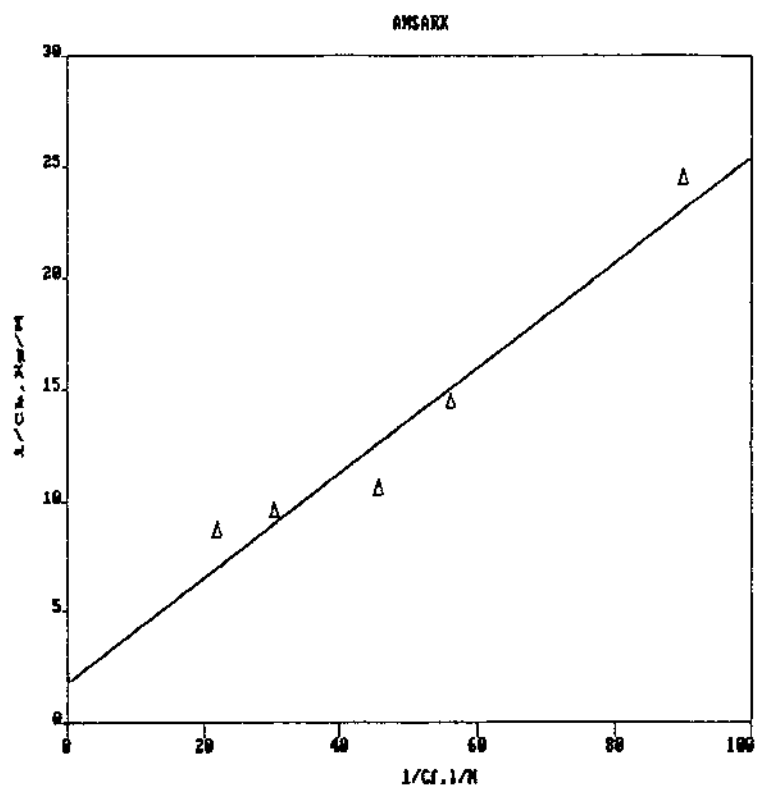


Figura 4.8 - Isoterma de Langmuir para a sorção de bromo em algodão da variedade Amsark (49)

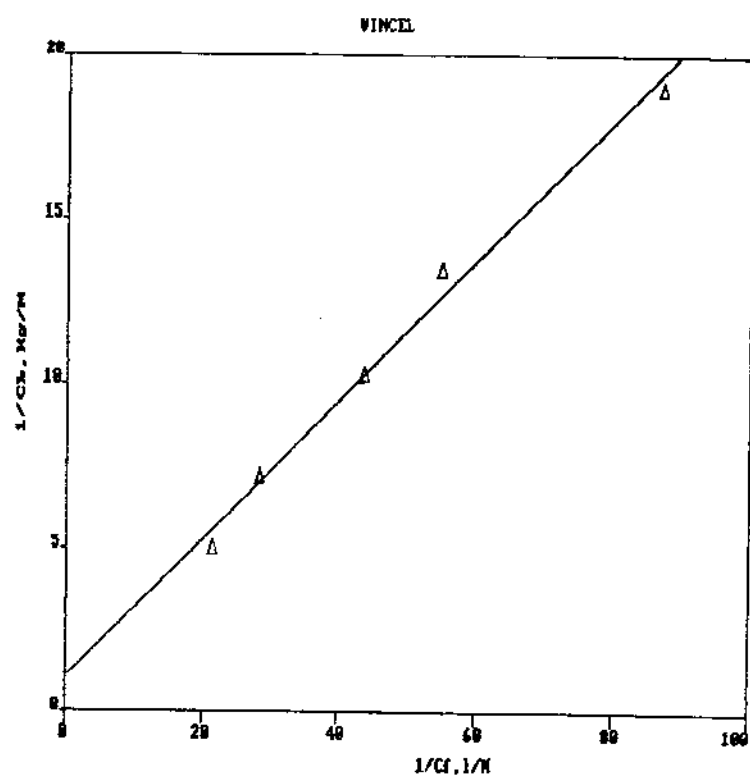


Figura 4.9 - Isoterma de Langmuir para a sorção de bromo na fibra Vincel (49).

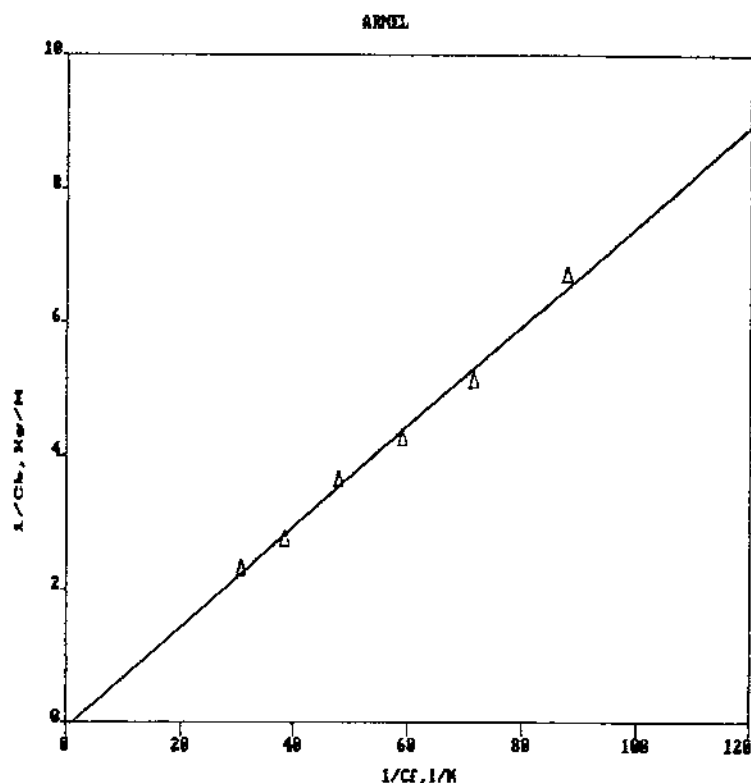


Figura 4.10 - Isoterma de Langmuir para a sorção do bromo na fibra de Arnel (49).

Comparando as tabelas 4.12 (p.146), referente a este trabalho, e 4.13 (p.147) do trabalho de Lewin (49), observa-se que os coeficientes de correlação obtidos por este último são superiores aos obtidos neste trabalho. Este fato pode ser explicado pelas diferenças na técnica de obtenção dos dados.

As titulações do bromo, para este trabalho, foram realizadas em sistema semi-aberto para a atmosfera, diferente do sistema totalmente fechado para a atmosfera utilizado por Lewin. Os reagentes utilizados por Lewin, arsenito e iodo, foram substituídos por iodeto de potássio e tiossulfato de sódio, respectivamente, e o ácido acético foi excluído. Isto tornou-se necessário pela não disponibilidade do arsenito.

Outro fator que deve ter afetado os resultados, foi a preparação das soluções diluídas de bromo. Lewin (49) utilizou ampolas de diferentes volumes, que eram quebradas dentro do recipiente com água para obter a concentração de bromo desejada. Neste trabalho foi utilizado o único volume de ampola disponível no mercado, o qual era entornado em certo volume de água, e as soluções de baixas concentrações eram obtidas por sucessivas diluições.

Todos estes fatores contribuíram para a dispersão dos pontos experimentais, como pode ser visto nos gráficos das figuras 3.11 a 3.14 (p.116 a 117).

No trabalho de Lewin (49) foram feitas análises de acessibilidade para uma faixa relativamente extensa, 6-70%, envolvendo fibras naturais e artificiais diferindo largamente na estrutura (tabela 4.14).

Tabela 4.14 - índices de cristalinidade e acessibilidade de amostras de celulose (49).

Amostra	Coef. corr.	Acessibilidade de	índice de Cristalinidade - (Raio-X)	(Infravermelho)
1. Fibras de algodão Pay Master	0,97	22	0,785	0,59
2. Fibras de algodão Amsark	0,97	27	0,740	0,55
3. Fibras de algodão Pima	0,96	20	0,780	0,66
4. Fibras de algodão Acala 4-420	0,98	23	0,750	0,64
5. Fibras de algodão Bradley	0,97	29	0,740	0,57
6. Fibras de algodão Moores	0,97	53		0,45
7. Tecido de algodão Pima	0,98	32	0,700	0,51

continua.

Amostra	Coef. corr.	Acessi- bilidade de	índice de cristalinidade - (Raio-X)	(Infravermelho)
8. Tecido de algodão c/ ligamento cruzado Pima	0,92	11	0,830	0,65
9. Tecido de algodão hidrolizado Pima	0,97	14	0,860	0,60
10. Tecido de Rami	0,98	20	0,800	0,59
11. Tecido de Rami hidrolizado	0,98	6,5	0,880	
12. Fibras Evlan	0,98	27	0,720	0,53
13. Fibras de alto módulo de Rayon	0,97	22,4	0,730	0,554
14. Fibras de Vincel 28	0,97	47	0,630	0,480
15. Fibras de Vincel 66	0,97	30,7	0,740	0,530
16. Triacetato de celulose	0,97	70		0,370

É interessante notar a pronunciada queda na acessibilidade nos tecidos de algodão Pima e rami provocada pela hidrólise ácida (vide tabela 4.14, p.150). Estes resultados estão em contraste com o aumento relativamente pequeno da cristalinidade obtida pelo raio-X.

Lewin (49) atribuiu este comportamento às novas regiões de pequenos cristalitos que se formam na hidrólise como um resultado da mobilidade no final das novas cadeias formadas pela divisão das ligações glicosídicas. Estes pequenos cristalitos, não são detectados pela difração de raio-X, porém o são pelo método de determinação de acessibilidade, pois parecem ser inacessíveis à sorção de bromo.

As amostras de viscose mostram também uma boa acessibilidade, 17,86%, quando comparado com os resultados de acessibilidade da IAC 19 com 10,47% de acessibilidade e IAC 20 com 6,99% de acessibilidade, o que era esperado, já que a viscose é uma fibra de celulose modificada por tratamentos químicos para a diminuição de suas regiões cristalinas, melhorando desta maneira a acessibili-

dade da fibra.

Com os resultados médios do índice de cristalinidade obtido por análise de raio-X e infravermelho das amostras de IAC 19, IAC 20, e viscose e os resultados de acessibilidade que estão nas tabelas 4.10 e 4.11 (p.138), juntamente com os resultados de acessibilidade que estão na tabela 4.12 (p.146), foram construídos os gráficos que estão nas figuras 4.11 e 4.12 (p.153) de acessibilidade contra raio-X e acessibilidade contra infravermelho.

Os resultados obtidos neste trabalho para a fibra de rami na determinação da acessibilidade apresentaram uma considerável dispersão em relação ao índice de cristalinidade, como reflete o coeficiente de correlação de 0,74, e por isso não foram incluídos nesta comparação.

Os gráficos mostram que não foi possível fazer uma correlação entre acessibilidade e cristalinidade, por se ter utilizado poucas variedades de fibras resultando em poucos dados experimentais e com estreita faixa de variação de propriedades físicas e de cristalinidade.

Mesmo com poucos dados, podemos ver pelos gráficos nas figuras 4.11 e 4.12 uma certa coerência, visto que as fibras com baixo índice de cristalinidade possuem uma melhor acessibilidade.

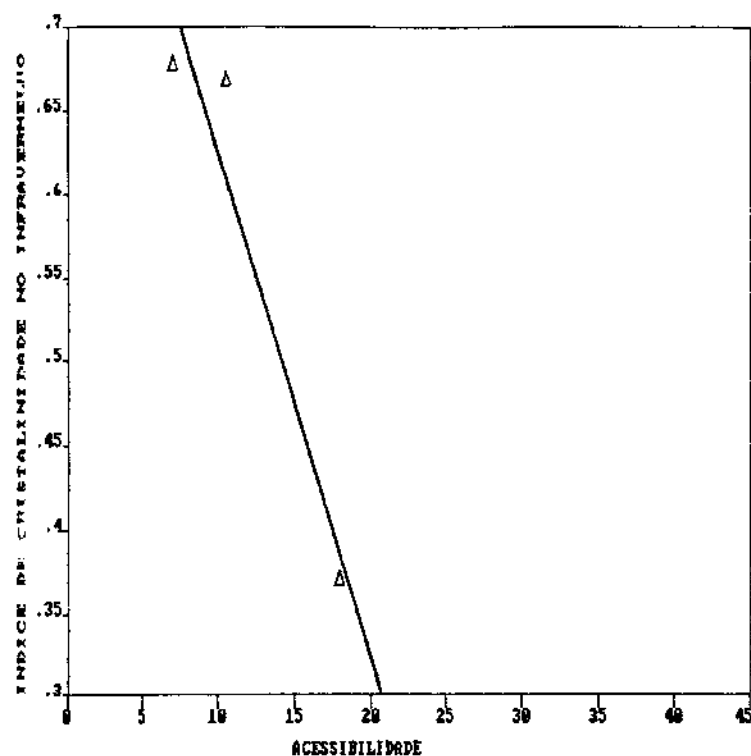


Figura 4.11 - índice de cristalinidade pelo infravermelho em função da acessibilidade, para as fibras de IAC 19, IAC 20 e viscose.

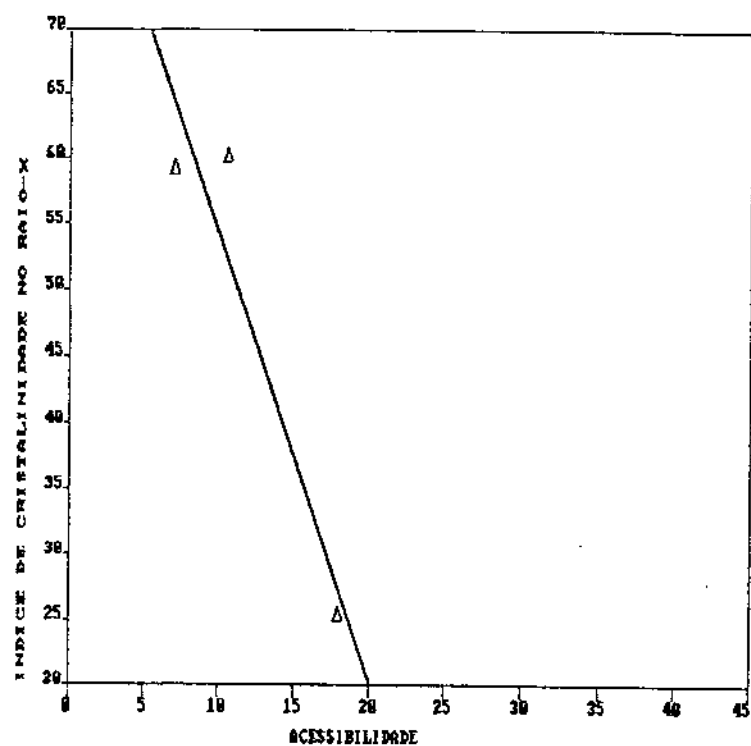


Figura 4.12 - índice de cristalinidade pelo raio-X em função da acessibilidade, para as fibras de IAC 19, IAC 20 e viscose.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Da análise dos resultados e observações experimentais deste trabalho, pode-se concluir que o método de resolução do múltiplo, utilizado por Hindeleh (34,36), mesmo sendo um método de análise rigoroso para obter valores de cristalinidade por difração de raio-X mais exatos com o auxílio do computador, e admitindo-se que são verdadeiras as diferenças de cristalinidade existentes nas fibras, pode-se afirmar que a correlação obtida por Hindeleh (36) entre cristalinidade e certas propriedades físicas são excepcionais. A menos que o trabalho se estenda para outras variedades de algodão, cobrindo uma faixa mais ampla dessas propriedades físicas, a relação não pode ser considerada estabelecida de forma generalizada.

Neste trabalho, como mencionado anteriormente, apesar de terem sido estudadas somente três variedades de algodão com um método de análise diferente daquele de Bhujang (8), que utilizou sorção de iodo para determinação do índice de cristalinidade da fibra e do método de Iyer (43), que trabalhou com bandas de absorção no infravermelho para medir índice de cristalinidade, mostrou, assim como os trabalhos dos autores supra citados, que não ocorreu qualquer relação entre o índice de cristalinidade e as propriedades físicas da fibra.

Apesar dos resultados, relativamente pouco se sabe sobre a estrutura da fibra de celulose e a relação quantitativa entre os parâmetros que afetam de maneira direta a estrutura destas fibras durante o seu desenvolvimento e suas propriedades físicas. Seria necessário realizar estudos mais detalhados sobre o índice de cristalinidade, utilizando mais variedades que apresentem uma

maior faixa de variação das propriedades físicas, bem como estudar também a morfologia de fibras de uma mesma variedade, plantada numa mesma localidade, na qual fatores naturais como clima, solo, luminosidade, sejam considerados uniformes para todas as fibras.

Quanto à relação entre o índice de cristalinidade pelo raio-X e pelo infravermelho, o trabalho de Nelson e O'Connor (64), que utilizou dados experimentais do índice de cristalinidade pelo raio-X de outros autores (85,98), para relacionar com os seus dados de índice de cristalinidade pelo infravermelho, apresentou uma boa correlação entre os dois métodos. Os resultados obtidos neste trabalho, apesar da reduzida quantidade de variedades de fibras estudadas, mostraram-se concordantes com o trabalho acima citado, como pode ser visto na figura 4.6 (p.144).

Com relação ao comportamento inesperado das fibras de rami e viscose, que apresentaram claramente um comportamento linear na relação entre os dois métodos, permanecemos sem explicação clara, apenas com a hipótese do problema estar localizado na técnica de preparação da amostra.

O estudo da acessibilidade da celulose pelo método de Lewin (49) teve o caráter de uma análise preliminar, sendo o único método estudado com essa finalidade. Outros métodos mais simples (por sorção) que constam na literatura (33,37), poderiam ser testados, porém o método de Lewin (49) foi escolhido por ser mais recente e de acordo com o autor, menor erro experimental.

Para este trabalho, o método de Lewin (49) foi utilizado com algumas modificações, como a utilização de sistema semi-aberto em vez de sistema fechado; a substituição de reagentes, por falta da disponibilidade de arsenito; e a técnica de obtenção das solu-

ções diluídas de bromo. Estas mudanças, aliadas à dificuldade no manuseio do bromo, devido a sua volatilidade e toxicidade, levaram a resultados não tão bons quanto os encontrados por Lewin (49), considerando ainda a pequena quantidade de variedades analisadas.

Apesar disso, pode-se observar, através dos gráficos na figuras 4.11 e 4.12 (p.153), uma certa coerência no comportamento dos pontos. Outrossim, Lewin (49) obteve pelo menos um resultado negativo para a acessibilidade.

Este trabalho, por ser o primeiro realizado no país utilizando variedades locais, levantou uma série de dúvidas que só poderão ser esclarecidas com a continuidade do mesmo, sendo necessária uma interação muito grande nesta área com outras instituições de pesquisa.

O que se deve ressaltar é a contribuição deste trabalho para introdução no Brasil da metodologia de análise do índice de cristalinidade através de difratometria de raio-X e espectroscopia de infravermelho, assim como estudos preliminares de um método de análise para a determinação da acessibilidade em celulose, por sorção de bromo.

A continuidade deste trabalho pode trazer contribuições significativas, com o estudo de mais variedades de algodões e outras fibras naturais, de diversas procedências, com a finalidade de se obter uma faixa mais ampla de propriedades físicas, índice de cristalinidade e acessibilidade, de forma a estabelecer ou não, estatisticamente, a relação entre estas. Este tipo de estudo é de grande importância para o aprimoramento das características genéticas das fibras cultivadas no Brasil, em função das propriedades industrialmente desejadas para as mesmas.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES

6. SUGESTÕES

Com o objetivo de continuar o estudo do desenvolvimento de métodos para a determinação do índice de cristalinidade, da acessibilidade e suas relações com as propriedades físicas das fibras cultivadas no Brasil, algumas sugestões estão relacionadas abaixo:

1. Realizar um estudo morfológico do algodão utilizando uma quantidade de variedades que possuam uma maior faixa de amplitude das propriedades físicas.

2. Estudar uma quantidade maior de fibras, como algodão mercerizado e parcialmente mercerizado, viscose, rami mercerizado e parcialmente mercerizado, além dessas mesmas fibras em seu estado natural, incluindo ainda linho e malva, a fim de cobrir uma larga faixa de propriedades físicas, de índice de cristalinidade e de acessibilidade.

3. Estudar a morfologia de fibras de uma mesma variedade plantadas numa mesma localidade, sujeitas às mesmas variações climáticas, com o objetivo de verificar a variação na cristalinidade das mesmas.

4. Repetir o estudo da relação entre os métodos de determinação do índice de cristalinidade, utilizando outros métodos além do infravermelho e do raio-X, como por exemplo, birrefringência óti-

ca e adsorção de iodo, e incluindo a análise de fibras com uma maior faixa de propriedades, como citado na sugestão de nº 2.

5. Estudar a sorção de corantes, sorção de iodo e umidade, comparando os resultados de acessibilidade e correlacionar com o índice de cristalinidade da fibra.

6. Desenvolver um método de obtenção dos padrões amorfo e cristalino para estudar os métodos da correlação e integral de Wakelin (98).

7. Fazer um estudo do peso molecular da celulose, natural e tratada, e correlacionar com o índice de cristalinidade.

8. Comparar métodos de determinação de tenacidade com distâncias de garras de 0 e 1/8".

9. Investigar mais profundamente a razão da tendência da variedade IAC 17 de apresentar tenacidades menores.

10. Estudar as propriedades tintoriais das diversas variedades cultivadas no país bem como o efeito de outros tratamentos químicos tais como merecerização e acabamentos têxteis.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER, L.E. X-Ray diffraction methods in polymer science. New York, Wiley-Interscience, p.1-277
2. ALPERT, N.L., KEISER, W.E., SEYMANSKI, H.A. IR theory and practice of infrared spectroscopy. 2. ed. New York, Plenum Press, 1970. 380p.
3. BAILEY, A.V., HONOLD, E., SKAU, E.L. Topochemical mechanisms involved in the preparation and deacetylation of partially acetylated cottons. Textile Research Journal, 28(10): 861-873, outubro 1958
4. BALL, W.L. The development and properties of raw cotton. London, A&C.Black, 1915, 221p
5. BENATTI JUNIOR, Romeu - Rami: planta têxtil e forrageira. São Paulo, Nobel, 1987. 76p.
6. BROW, L., HOLLIDAY, P., TROTTER, I.F., J. Chem. Soc., 1532-9 (1951).
7. BROWNING, B.L. The supply and uses of wood. In: The chemistry of wood. Huntington, New York, Krieger Publ. Co, 1975 cap 1, p.1-68
8. BHUJANG, K.S., NANJUNDAYA, C. A note on the determination of crystallinity of cotton fiber by iodine-absortion method Textile Research Journal, 27, 79-80, 1957
9. CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1.ed. São Paulo, Moderna, 1981, p.29-72
10. CHANG, W. Folding chain model and annealing of cellulose. Journal Polymer Science.: parte C, 36, 343-362, 1971
11. CLARK, G.L., TERFORD, H.C., Anal. Chem., 27, 888, 1955

12. CORRÊA, F.A. A fibra e os subprodutos. In: Cultura e Adubação do Algodoeiro. São Paulo, Instituto Brasileiro de Potassa, 1965, p. 509-40
13. COWLING, E.B.: Biotechnol. Bioeng. Symp. No 5, 163, 1975
14. CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. 2.ed. London, Addison-Wesley Publ.Co., INC., 1977, 555p
15. ELLIS, K.C.WAEWICKER, J.O., J.Polymer Sci. 56(164), 339, 1962
16. ELLIS, J.W., BATH, J., J. Am. Chem. Soc. 62, 2859-61, 1940
17. FAN, L.T., LEE, Y.H., BEARDMORE, D. H. Major chemical and physical features of cellulosic materials as substrates for enzymatic hidrolysis. Advanced Biochemical Engenier, 14(10): 101-117, 1980
18. FUZATO, M. G., GRIDI-PAPP, I. L., SABINO, N. P., KONDO, J. I., CHIAVEGATO, E.J., Classes padrões de maturidade da Fibra do algodoeiro na determinação pelo método do fibrógrafo. Bragantia; Boletim técnico da divisão de experimentação e pesquisas, Campinas, 44(1): p. 275-281, 1985
19. GIBBONS, G.C., J. Text. Inst. Trans., 44, 201, 1953
20. GJONNES, J., NORMAN, N., VIERVOLL, H. The state of order in cellulose as revealed from X-ray diffractograms. Acta Chemica Scandinavica, 12(3): 489-494, 1958
21. GOLDSTEIN, I.S. Composition of biomass. IN: GOLDSTEIN, I.S., ed. Organic chemicals from biomass. Boca Raton, Crc, 1979. cap.2. p.10-18
22. GOPPEL, J.M., Appl. Sci. Res., A1, 3, 1947
23. GORDON, J.C., Handbook of Textile Fibers. W.S.Cowell, 1968,

24. GRIDI-PAPP, I.L., KONDO, J.S., SABINO, N.P., FUZATO, M. G.
Resistência intrínseca da fibra de algodão determinada
através do índice Pressley. Bragantia; Boletim técnico da
divisão de experimentação e pesquisas, Campinas, 44(2):
p.587-598, 1985
25. GRIDI-PAPP, I.L., SABINO, N.P. Revista brasileira de tecnol-
ogia, São Paulo, 3, p.99-106, 1972.
26. HANNAH, R.W., SWINEHART, J.S., Experiments in Techniques of
Infrared Spectroscopy, Perkin-Elmer Nervalck, 1947, 84p
27. HERMANS, P.H., WEIDINGER, A. Quantitative X-ray investiga-
tions on the crystallinity of cellulose fibers. A back-
ground analysis. Journal Applied Physics, 19, 491-506,
maio 1948
28. HERMANS, P.H., WEIDINGER, A., J. Polymer Sci., 4, 135, 1949
29. HERMANS, P.H., WEIDINGER, A., J. Polymer Sci., 4, 709, 1949
30. HERMANS, P.H. Physics and chemistry of cellulose fibers, New
York, Elsevier, 1949, p.189-190
31. HERMANS, P.H., WEIDINGER, A. Quantitative investigation of
the X-ray diffraction picture of some typical raion speci-
mens. Textile Research Journal, 31(6): 558-570, junho
1961
32. HEARLE, J.W.S., J. Polym. Sci., Pt. c, No20, 215, 1967
33. HESSLER, L. G., POWER, R. E. The use of iodine adsorption as
a measure of cellulose fiber crystallinity. Textile Re-
search Journal, 24(9): 822-827, setembro 1954
34. HINDELEH, A.M., JOHNSON, D.J. The resolution of multipeak
data in fiber science, Journal Physics D: Applied Physics
4, 259-263, 1971

35. HINDELEH, A.M., JOHNSON, D.J. Crystallinity and crystallity size measurement in cellulose fibers: 1. ramie and fortisan. Polymer 13, 423-430, setembro 1972
36. HINDELEH, A.M. Crystallinity, crystallite Size, and physical properties of native egyptian cotton. Textile Research Journal, 50(11): 667-674, novembro 1980
37. HOWSMON, J.A. Water sorption and the poly-phase structure of cellulose fibers. Textile Research Journal, 19(3): 152-162, março 1949
38. HOWSMON, J.A., Sisson, W.A. Submicroscopic structure In: OTT, E. & SPURLIN, H.M., eds. Cellulose and cellulose derivatives. 2.ed. New York, Interscience Publ., 1954. cap.4, pt. B, p.231-346
39. HOWSMON, J.A. Structure-sorption relationships. In: OTT, E. & SPURLIN, H.M., eds. Cellulose and cellulose derivatives. 2.ed. New York, Interscience Publ., 1954. cap.4, pt.D, p.393-441
40. HORIO, M., KOBAYASHI, K., KONDO, T. Investigation of fine structure of freely coagulated viscose by means of optical and electron microscope. Textile Research Journal, 17(5): 246-280, maio 1947
41. HUNTER, L., Textiles: Some Technical Information and Data, Part V: South African Republication.
42. IMMERGUT, E.H. Cellulose. In: Browning, B.L., ed. The chemistry of Wood. Huntington, New York, Krieger Publ.Co., 1975. cap.4, p.103-190
43. IYER, P.B., IYER, K.R.K., PATIL, N. B. Crystallinity of cotton - does it influence other fiber properties? Textile Research Journal, 51(10): 679-681, outubro 1981

44. JEFFRIES, R., J. Appl. Polym. Sci., 12, 425 (1968).
45. JEFFRIES, R., ROBERTS, T.G., ROBINSON, R.N. Accessibility and reaction sites of cotton. Textile Research Journal, 38(3): 234-244, março 1968
46. KNIGHT, J. A., HICKS, H. L., STEPHENS, K. W. A crystallinity study of cellulosic fibers employing deuteration and infrared spectroscopy Textile Research Journal, 39(4): 324-328, abril 1969
47. KONDO, J.I. Tecnologia de Fibras. Bolsa de Mercadorias de São Paulo, 1987. vol.II
48. KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E., X-Ray Diffraction Procedures, New York, Wiley, 1954
49. LEWIN, M., GUTTMANN, H., SAAR, N. New aspects of the accessibility of cellulose. Applied Polymer Symposium, No 28, 791-808, 1976
50. LIANG, C.Y., MARCHESSAULT, R.H., J. Polym. Sci., 37, 385, 1959
51. LOEB, L., SEGAL, L. The treatment of cotton with aqueous solutions of ethylamine. Textile Research Journal, 25(6): 516-519, junho 1955
52. MARJORY, L.J., Introductory Textile Science, New York, Holt, Rinhart and Winston, Inc, p.3-87.
53. MARK, H., J. Phys. Chem., 44, 764-88, 1940
54. MARRINAN, H.J., MANN, J., J. Appl. Chem., 4, 204, 1954
55. MANN, J., MARRINAN, H.J., Trans. Fara. soc., 52, 481, 1956
56. MANN, J., MARRINAN, H.J., Trans. Fara. Soc., 52, 487, 1956
57. MANN, J., MARRINAN, H.J., Trans. Fara. Soc., 52, 492, 1956
58. MAYER, K.H., MISH, L., Helv. Chim. Acta, 20, 232, 1937

59. MILLER, R.L., Crystallinity In: Encyclopedia of Polymer Science, vol.4, MARK, H.F. et al, eds., Interscience Publ. Inc, New York, 449-528, 1966
60. MINHAS, P.S., ROBERTSON, A.A. Accessibility of cellulose by thalous ethylate method - application to measurement of cellulose liquid interactions. Textile Research Journal, 37(5): 400-408, maio 1967
61. MITCHELL, J.A., BOCKMAN, C.D., Jr., LEE, A.V., Anal. Chem., 29, 499-502, 1957
62. MULLIKEN, J., J. Amer. Chem. Soc., 76, 3869, 1958
63. MUNSHI, V.G., PAI, S.D., WARRIER, J.K.S., Strength Elongation Characteristics of Indian Cottons, Indian J. Text. Res., 2, 18-19, 1977
64. NELSON, M.L., O CONNOR, R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice. part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. Journal Applied Polymer Science, vol.8, 1325-1341, 1964
65. NELSON, M.L., O CONNOR, R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. Journal Applied Polymer Science, vol.8, 1311-1324, 1964
66. NELSON, M.L., ROUSSELE, M.A., CANGEMI, S.J., TROVARD, P. The iodine sorption test - factors affecting reproducibility and a semimicro adaptation. Textile Research Journal, 40(10): 872-880, outubro 1970

67. NISSAN, A.H., HUNGER, G.K. Cellulose. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.3, Mark, H.F., Gaylard, N.G., Bikales, N.M., eds., Interscience Publishers, Inc., New York, 131-226, 1965
68. OCONNOR, R.T., DUPRÉ, E.F., MITCHAN, D. Applications of infrared absorption spectroscopy to investigation of cotton and modified cottons. Part I: Physical and crystalline modifications and oxidations. Textile Research Journal, 28(5): 382-392, maio 1958
69. OCONNOR, R.T., ed. Instrumental Analyses of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose, New York, Marcel Dekker, 1972, 339- 377
70. PATIL, N.B., DWELTZ, N.E., RADAKRISHNAN, T. X-ray measurements of crystallinity and crystallite size in swollen and hydrolyzed cottons. Textile Research Journal, 32(6): 460-471, junho 1962
71. PATIL, N.B., RADAKRISHNAN, T. Studies on decrystallization of cotton - factors affecting X-ray estimates of crystallinity and crystallite size. Textile Research Journal, 36(8): 746-752, agosto 1966
72. PATIL, N. B., RADAKRISHNAN, T. Studies on decrystallization of cotton - crystalline and amorphous standards of cellulose. Textile Research Journal, 36(12): 1043-1050, dezembro 1966
73. PANDAY, S. N., IYENGAR, R. L. N. Intercrystalline and fine structural properties of chemically modified cottons by infrared spectroscopy. Textile Research Journal, 38(6), 675-677, junho 1968

74. PURVES, C.B., Chemical nature of cellulose and its Derivatives
 , Cellulose and Cellulose Derivatives, vol.5, Ott, E.,
 Spurlin H.M., eds. Interscience Publishers, London, 29-207
 1954
75. RADHAKRISHNAN, T., IYER, B.V., VISVSNATAN, G. S., WAKEHAM, H.
 The relation between crystallite orientation and tensile
 properties of mercerized cotton. Textile Research Journal
 , 29 (4): 322-31, abril 1959
76. REESE, E.T., MANDELS, M., WEISS, A.H. Cellulose as a novel
 energy source. Advanced Biochemical Engenier, 2, 181-200,
 1972
77. REBENFELD, L., Fibers In: Encyclopedia of Polymer Science and
 Technology, New York, John Wiley, C vol.6, 505-573, 1967
78. ROUSSELLE, M.A., et al. Liquid-ammonia and caustic merceri-
 zation of cottons fibers: changes in fine structure and
 mechanical properties. Textile Research Journal, 46(4):
 304-310, abril 1976
79. RDEHRICH, BUI-XUÂN-NHUÂN, O. A Fibra de Rami, Suas Proprieda-
 des, Suas Qualidades Têxteis, Seccão de Tecnologia de Fi-
 bras (IAC), Boletim nº 355.
80. ROWELL, R.M. & Y., RAYMOND, A., ed. Modified Cellulosics, New
 York, Academic Press, 1978, 117-146
81. ROWEN, J.W., HUNT, C.M., PLYLER, E.K. Absorption spectra in
 the detection of chemical changes in cellulose and cellu-
 lose derivatives. Texttile Research Journal, 17(9): 504-
 511, setembro 1947
82. RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse
 disorder scattering. Acta Cryst., 14, 1180-1185, janeiro
 1961

83. SABINO, N.P., KONDO, J.I., WEIZEL, J.B.C. Tecnologia e Utilizações da Fibra de algodão, Informe Agropecuário (IAC), 92: 86-92, 1982
84. SAKSENA, B.D., AGARWAL, K.C., JAUHRI, G.S., J. Polym. Sci., 62, 347, 1962
85. SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Textile Research Journal, 29, 786-794, 1959
86. SHEREVE, R.N., BRINK, J.A., Industria de Processos Químicos, 4. ed. RJ, ed. Guanabara Dois, 1980, 551-556
87. SHENOUDA, S.G., VISWANATHAN, A., Crystalline Character of Native and Chemically Treated Egyptian Cotton, I. Computation of Crystallinity Disorder Parameter, Orientation Factor, and Spiral Angle, J. Appl. Polym. Sci. 15, 2259-2275 1971
88. SIEGWART, Y., REBENFELD, L., PACSU, E., Cellulose studies: part XX. 8 Comparison of polymolecularity of cellulose degraded by acid hydrolysis and by alkali aging. Textile Research Journal 25(12): 1001-1004, dezembro 1955
89. SISSON, W.A., MAREHEAD, F.F. The skin effect in crimped rayon Textile Research Journal, 23(3): 152-157, março 1953
90. SISSON, W.A. The spinning of rayon as related to its structure and properties. Textile Research Journal, 30 (3): 153-170, março 1960
91. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3. ed. Guanabara Dois 1979, 299p

92. STEELE, R. The reaction of formaldehyde with cellulose. Textile Research Journal, 25(6): 545-8, junho 1955
93. TSUBOI, M., J. Polym. Sci., 25, 159-71, 1957
94. VALENTINE, L. Absolute crystallinities of celluloses from moisture sorption determinations. Chemistry and Industry, 3, 1279-80, novembro 1956
95. VALENTINE, L. Studies on the sorption of moisture by polymers. I. effect of crystallinity. Journal Polymer Science, 27, 313-333, 1958
96. VISWANATHAN, A., VENKATAKRISHNAN. Disorder in cellulose fibers. Journal Applied Polymer Science, 13, 785-795, maio 1969
97. WATANABE, S., HAYASHI, J. Molecular chain conformation and crystallite structure of cellulose. I. fine structure of rayon fibers. Journal of Polymer Science, vol.12, 1065-1087, 1974
98. WAKELIN, J. H., VIRGIN, H. S., CRYSTAL, E. Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose. Journal Applied Physics, 30(11): 1654-1662, 1959
99. WAKEHAM, H. The fine structure of cotton fibers from density measurements. Textile Research Journal, 19(10), 595-605, outubro 1949
100. Kondo, J., Comunicação particular, Instituto Agronômico de Campinas - IAC, Campinas, 1987